



Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration.

Marie-Sophie Dutraive

► To cite this version:

Marie-Sophie Dutraive. Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1996. Français. NNT : 1996INPG4208 . tel-00842723

HAL Id: tel-00842723

<https://theses.hal.science/tel-00842723>

Submitted on 9 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre : 143 CD

THESE

Présentée par

Marie-Sophie DUTRAIVE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU
DIOXYDE D'ETAIN. NATURE DES DEFAUTS ET
INFLUENCE DU MODE D'ELABORATION.**

Soutenue à Saint-Etienne le 10 juin 1996

COMPOSITION du JURY

Monsieur	J.M. HAUSONNE	Président
Messieurs	P. LEGARE C. MAGNIER	Rapporteurs
Messieurs	M. SOUSTELLE R. LALAUZE C. PIJOLAT	Examineurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

THESE

Présentée par

Marie-Sophie DUTRAIVE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU
DIOXYDE D'ETAIN. NATURE DES DEFAUTS ET
INFLUENCE DU MODE D'ELABORATION.**

Soutenue à Saint-Etienne le 10 juin 1996

COMPOSITION du JURY

Monsieur	J.M. HAUSONNE	Président
Messieurs	P. LEGARE C. MAGNIER	Rapporteurs
Messieurs	M. SOUSTELLE R. LALAUZE C. PIJOLAT	Examineurs



PRESIDENT DE L'INSTITUT
Monsieur Maurice RENAUD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Année 1994-1995

BARIBAUD	Michel	ENSERG	RIMET	Roger	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	ROBERT	François	ENSIMAG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG	ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSPG	ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP	ROUSSET DE PINA	Xavier	ENSERG
BAUDON	Jean-Yves	ENSIEG	ROUX	Jean-Claude	UFR/PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL	ROYE	Daniel	ENSIEG
BOIS	Philippe	ENSHMG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
BOUVARD	Didier	ENSPG	SAGUET	Pierre	ENSERG
BOUVIER	Gérard	ENSERG	SAUCIER	Gabrièle	ENSIMAG
BRECHET	Yves	ENSEEG	SCHLENYKER	Claire	ENSPG
BRINI	Jean	ENSERG	SCHLENYKER	Michel	ENSPG
BRUN-PICARD	Daniel	ENSHMG	SILVY	Jacques	UFR/PGP
BRUNET	Yves	CUEFA	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHMG	SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG	SOLQUET	Jean-Louis	ENSEEG
CHARTIER	Germain	ENSPG	TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	TRYSTRAM	Denis	ENSCI
CHOVET	Alain	ENSERG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG
COGNET	Gérard	ENSCI	VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
COLINET	Catherine	ENSEEG	VINCENT	Henri	ENSPG
COMBAULT	Christian	ENSIEG			
CORNUT	Bruno	ENSIEG			
COLLOMB	Jean-Louis	ENSIEG			
COUTRIS	Nicole	ENSPG			
CROWLEY	James	ENSIMAG			
DALARD	Francis	ENSEEG			
DARVE	Félix	ENSHMG			
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG			
DEPEY	Maurice	ENSERG			
DEPORTES	Jacques	ENSPG			
DEROO	Daniel	ENSEEG			
DESRE	Pierre	ENSEEG			
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG			
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG			
DURAND	Francis	ENSEEG			
DI-RAND	Jean-Louis	ENSPG			
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG			
FAVRE-MARINET	Michel	ENSHMG			
FOGGIA	Albert	ENSIEG			
FORAY	Pierre	ENSHMG			
FOULARD	Claude	ENSIEG			
FREIN	Yannick	ENSCI			
GALLERIE	Alain	ENSEEG			
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP			
GALBERT	Claude	ENSPG			
GENTIL	Pierre	ENSERG			
GENTIL	Sylviane	ENSIEG			
GUERIN	Bernard	ENSERG			
GUILLEMET	Nadine	ENSERG			
GUYOT	Pierre	ENSEEG			
IVANES	Marcel	ENSIEG			
JACQUET	Paul	ENSIMAG			
JALLUT	Christian	ENSEEG			
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG			
JAULENT	Patrick	ENSCI			
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG			
JOST	Rémy	ENSPG			
JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG			
JOURDAIN	Geneviève	ENSHMG			
KUENY	Jean-Louis	ENSPG			
LABEAU	Michel	UFR PGP			
LACHENAL	Dominique	ENSIEG			
LACOLME	Jean-Louis	ENSIEG			
LADET	Pierre	UFR/PGP			
LE NEST	Jean-François	ENSHMG			
LESIEUR	Marcel	ENSHMG			
LESPINARD	Georges	ENSIEG			
LIENARD	Joël	ENSPG			
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSHMG			
LORET	Benjamin	ENSEEG			
LOUCHET	François	ENSEEG			
LUCAZEAU	Guy	ENSCI			
LLX	Augustin	ENSPG			
MASSE	Philippe	ENSIEG			
MASSELOT	Christian	ENSIMAG			
MAZARE	Guy	ENSIMAG			
MICHEL	Gérard	ENSHMG			
MOHR	Roger	ENSIEG			
MOREAU	René	ENSIMAG			
MORET	Roger	ENSHMG			
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIEG			
NADDEP	Denis	ENSIMAG			
NGUYEN-XUAN DANG	Michel	LG/ENSIMAG			
OBLED	Charles	ENSHMG			
OZIL	Patrick	ENSEEG			
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG			
PAULLEAU	Yves	ENSEEG			
PERRET	Robert	ENSIEG			
PERRIER	Pascal	ENSERG			
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG			
PIC	Etienne	ENSERG			
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG			
POIGNET	Jean-Claude	ENSEEG			
POLPOT	Christian	ENSERG			
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG			
REINISCH	Raymond	ENSPG			
RENAUD	Maurice	UFR/PGP			

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO
ALDEBERT
ALEMANY
ALLIBERT
ALLIBERT
ANSARA
ARMAND
AUDIER
AUGOYARD
AVIGNON
BERNARD
BINDER
BLAISING
BONNET
BORNARD
BOUCHERLE
CAILLET
CARRE
CHASSERY
CHATILLON
CIBERT
CLERMONT
COURTOIS
CRIQUI
CRISTOLOVEANU
DAVID
DION
DOUSSIERE
DRIOLE
DUCHET
DUGARD
DURAND
ESCUJER
EUSTATHOPOULOS
FINON
FRUCHARD
GARNIER
GIROD
GLANGEAUD
GUELIN
HOPFINGER
JORRAND
JOUD
KAMARINOS
KLEITZ
KOFMAN
LACROIX
LANDAU
LAULHERE
LEGRAND
LEJEUNE
LEPROVOST
MADAR
MARTIN
MERNET
MEUNIER
MICHEL
NAYROLLES
PASTUREL
PEUZIN
PHAM
PIAU
PIQUE
POINSIGNON
PREJEAN
RENOUARD
SENATEUR
SIFAKIS
SIMON
SUERY
TEODOSIU
VACHAUD
VAUCLIN
WACK
YAVARI
YONNET

Louis
Pierre
Antoine
Colette
Michel
Ibrahim
Michel
Marc
Jean-François
Michel
Claude
Gilbert
Jean-Jacques
Roland
Guy
Jean-Xavier
Marcel
René
Jean-Marc
Christian
Joël
Jean-Robert
Bernard
Patrick
Sorin
René
Jean-Michel
Jacques
Jean
Pierre
Luc
Robert
Pierre
Nicolas
Dominique
Robert
Marcel
Jacques
François
Pierre
Emil
Philippe
Jean-Charles
Georges
Michel
Walter
Claudine
Ioan
Jean-Pierre
Michel
Gérard
Christian
Roland
Jean-Marie
Jean
Gérard
Jean-Marie
Bernard
Alain
Jean-Claude
Antoine
Monique
Jean-Paul
Christiane
Jean-Jacques
Dominique
Jean-Pierre
Joseph
Jean-Paul
Michel
Christian
Georges
Michel
Bernard
Alain-Reza
Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA
BALME
BECKER
BEVECH
BERTHOUD
BIGEON
BINDER
BCE
BOUVIER
BRECHET
CABANEL
CABON
CADOZ
CAFERRA
CANI-GASCUEL
CHASSERY
CANUDAS DE WIT
CARTELLIER
CHAMPENOIS
CHARRE
CHOLLET
COEY
COLINET
COMMAULT
CORNUEJOLS
COULOMB
COURNIL
CRASTES DE PAULET
CRISTOLOVEANU
DALARD
DALLERY
DANES
DERCO
DESCOTES-GENON
DION
DIARD
DUBOIS
DUGARD
DURAND
DURAND
FERRIEUX
FETILLET
FORAY
FORTUNIER
FREIN
GAGNOUD
GALERIE
GAUTHIER
GHIBAUDO
GRANGEAT
GUILLAUM-D-MARTIN
GUILLEMOT
GUYOT
HAMAR
HAMAR
HORAUD
JACQUET
KEVORKIAN
KUVENY
LACHENAL
LADET
LATOMBE
LAVERGNE
LE GORREC
LE HUY
LEMARQUAND
LEON
LOZANO-LEAL
MACOVSKI
MADAR
MAHEY
MARTIN
MAZILU
METAIS
MEUNIER
MICHEL
MICHOLD
MONMUSSON-PICQ
MORY
MULLER
MULLER
MUNTEAN
NGUYEN TRONG
NIEZ
PASTUREL
PERRIER
PERTIN
PLA
RAUCH
REBOLD
RECHENMANN
RIVEILL
ROGNON
ROUDET
ROUGER
ROUX
ROYER
ROYIS
SKOTNICKI
STRABONI
TCHUENTE
THOMAS
TIXADOR
TRYSTRAM
TSOLKALAS
VAHLAS
VALETTE
VERGER-GAUGRY
VERNADAT
VINCENT
YAVARI

Francis
Louis
Monique
Pierre
Georges
Jean
Zdenek
Louis-Jean
Gérard
Yves
Régis
Beatrice
Claude
Ricardo
Marie-Paule
Jean-Marc
Carlos
Alain
Gérard
Madeleine
Jean-Pierre
John
Catherine
Christian
Gérard
Jean-Louis
Michel
Michel
Sorin
Francis
Yves
Florin
Daniel
Bernard
Jean-Michel
Jean-Paul
Sylviane
Luc
Madeleine
Robert
Jean-Paul
René
Pierre
Roland
Yannick
Annie
Alain
Jean-Paul
Gérard
Pierre
Nadine
Nadine
Alain
Sylvaine
Roger
Patrice
Paul
Antoine
Jean-Louis
Dominique
Pierre
Claudine
Christian
Bernard
Hoang
Guy
Jean-Claude
Rogelio
Mihail
Roland
Philippe
Nadine
Petrisor
Olivier
Gérard
Gérard
Veronique
Georgette
Mathieu
Jean
Jean-Michel
Traian
Bernadette
Jean-Jacques
Alain
Pascal
Jocelyne
Fernand
Edgar
Jean-Luc
François
Michel
Jean-Pierre
James
Jean
Jean-Claude
Pascal
Patrick
Tomasz
Alain
Maurice
Olivier
Pascal
Denis
Dimitrios
Constantin
Serge
Jean-Louis
François
Henri
Alain-Reza

Que Messieurs LALAUZE et PIJOLAT trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser, sous leur direction, ce travail de thèse.

Je suis très reconnaissante envers Messieurs LEGARE et MAGNIER qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'envers les membres du jury pour leur participation à ce travail.

Je remercie Monsieur SOUSTELLE et Madame PIJOLAT pour leur aide.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui, par leur aide, ont participé à ce travail. Je tiens particulièrement à remercier Mademoiselle BERNE qui a tapé et mis en forme ce manuscrit, avec compétence et gentillesse.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel du centre SPIN.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

CHAPITRE I	
Introduction aux détecteurs de gaz à base de dioxyde d'étain	3

I. Introduction	3
-----------------	---

<i>I.1. Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs</i>	3
--	---

<i>I.2. Position du sujet</i>	4
-------------------------------	---

II. Relation entre microstructure et conductivité	5
---	---

<i>II.1. Le dioxyde d'étain : un matériau polycristallin</i>	5
--	---

<i>II.2. Modèles prenant en compte l'effet de la taille des grains</i>	8
--	---

II.2.1. Modèle de barrières de potentiel dues aux zones de contact entre grains	8
---	---

II.2.2. Evolution de la barrière de potentiel avec la température de recuit	10
---	----

<i>II.3. Evolution de la microstructure avec la température de recuit</i>	11
---	----

<i>II.4. Etude des propriétés électriques en isotherme</i>	12
--	----

<i>II.5. Influence de l'atmosphère gazeuse sur les propriétés électriques du SnO₂</i>	16
--	----

<i>II.6. Diffusion dans un matériau polycristallin</i>	18
--	----

<i>II.7. Conclusions</i>	18
--------------------------	----

III. Les défauts dans le dioxyde d'étain	19
--	----

<i>III.1. Les défauts prédominants</i>	19
--	----

III.2. Notations de Kröger-Vink utilisées pour les défauts et oxydes de Wagner	21
III.3. Variations de la conductance avec les pressions partielles de gaz : lois de pression de l'oxygène	25
IV. Etude des états de surface du dioxyde d'étain et de sa réactivité	31
<hr/>	
IV.1. Etude des états de surface et des espèces adsorbées	31
IV.1.1. Etude des espèces hydroxylées présentes à la surface du dioxyde d'étain	31
IV.1.2. Etude des espèces oxygénées	34
IV.1.3. Evolution des espèces adsorbées en surface avec le temps	35
IV.1.4. Conclusions	36
IV.2. Réactions du dioxyde d'étain avec la vapeur d'eau	37
IV.2.1. Réactions du dioxyde d'étain avec la vapeur d'eau	38
IV.2.2. Réactions du dioxyde d'étain avec l'éthanol	39
IV.2.3. Réactions du dioxyde d'étain avec le CO	40
IV.2.4. Réactions du dioxyde d'étain avec le méthane	44
IV.2.5. Conclusions	45
CHAPITRE II	
Caractérisation physico-chimique et caractérisation électrique du dioxyde d'étain	47
<hr/>	
I. Mode d'élaboration des échantillons	47
<hr/>	
II. Caractérisation de la texture et de la morphologie des échantillons de SnO₂	49
<hr/>	

II.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	49
II.2. Etude de la porosité des échantillons	51
II.2.1. Pycnométrie à hélium	51
II.2.2. Porosimétrie à mercure	51
II.3. Microscopie électronique à balayage et à transmission	53
II.3.1. Microscopie électronique à balayage	53
II.3.2. Microscopie électronique à transmission	54
II.4. Conclusions	60
III. Evolution des propriétés électriques du SnO₂ avec la texture	60
<hr/>	
III.1. Le système de mesure	61
III.2. Procédure opératoire	63
III.3. Influence de la température de recuit sur la conductance électrique mesurée en isotherme sous air	63
III.4. Influence de la température de recuit sur la conductance électrique mesurée en descente de température	66
III.4.1. Etude de la forme des courbes	66
III.4.2. Evolution du maximum de conductance avec la température de recuit	75
III.5. Mise en forme et paramètres géométriques	79
III.5.1. Mesures en isotherme, sous air	80
III.5.2. Mesure de la conductance en fonction de la température de mesure et de l'atmosphère gazeuse	82
III.6. Etude par impédance complexe. Effet de grains et de joints de grains	83
III.6.1. Principe de la mesure (Thèse DESSEMOND)	83
III.6.2. Résultats expérimentaux	85

III.7. Conclusions	87
IV. Conclusions	87
<hr/>	
CHAPITRE III	
Etude des lois de pression	89
<hr/>	
I. Description de l'appareillage. Procédure opératoire	89
<hr/>	
<i>I.1. Description de l'appareillage</i>	89
<i>I.2. Procédure opératoire</i>	91
II. Etude des lois de pression sous oxygène et vapeur d'eau. Variation de la conductance	92
<hr/>	
<i>II.1. Mesures à 300°C et à 500°C</i>	93
<i>II.2. Mesures en isotherme à 600°C</i>	98
<i>II.3. Conclusions</i>	105
III. Etude des lois de pression de gaz autres que l'oxygène et l'eau. Variation de la conductance	106
<hr/>	
IV. Etude des lois de pression par thermogravimétrie	111
<hr/>	
<i>IV.1. Résultats expérimentaux</i>	111
<i>IV.2. Conclusions</i>	116
V. Conclusions	117
<hr/>	

CHAPITRE IV

Etude des états de surface du dioxyde d'étain et de sa réactivité	119
---	-----

I. Etude des états de surface du SnO ₂	119
---	-----

I.1. Principe expérimental	119
----------------------------	-----

I.2. Rappels concernant les résultats antérieurs	121
--	-----

I.3. Résultats expérimentaux	122
------------------------------	-----

I.3.1. Influence du temps de recuit sur les états de surface du dioxyde d'étain	123
---	-----

I.3.2. Modifications des états de surface du dioxyde d'étain induites par la température de recuit	125
--	-----

I.3.3. Modification des états de surface avec le temps de stockage	128
--	-----

I.3.4. Génération des espèces adsorbées en surface. Essais de compréhension	130
---	-----

I.3.4.1. Apparition des diverses espèces adsorbées en surface avec la température de traitement	
---	--

I.3.4.2. Effets de l'oxygène, de l'eau, de l'argon sur les états de surface du dioxyde d'étain	
--	--

I.3.5. Conclusions	136
--------------------	-----

II. Etude de la réactivité de surface	137
---------------------------------------	-----

II.1. Appareillage. Technique expérimentale	138
---	-----

II.2. Influence de la température de recuit et de la vapeur d'eau	139
---	-----

II.3. Nature des électrodes	143
-----------------------------	-----

II.4. Conclusions	144
-------------------	-----

III. Conclusions	144
------------------	-----

CHAPITRE V
Interprétation

147

I. Rappels des principaux résultats 147

II. Modèle de défauts intrinsèques 148

II.1. *Ecriture du modèle et expression de la conductance électrique* 148

II.1.1. Ecriture du modèle 148

II.1.2. Expression de la conductance 151

II.2. *Ajustement du modèle aux variations expérimentales de la conductance électrique* 154

II.2.1. Etude des lois de pression obtenues sous oxygène seul. Ajustement avec le modèle 154

II.2.2. Etude des lois de pression obtenues sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée 159

II.2.3. Etude des lois de pression obtenues sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixée 163

II.2.4. Conclusions des ajustements sur la conductance 166

II.3. *Ajustement du modèle aux variations expérimentales de la masse* 166

II.3.1. Expression théorique de la variation de la masse 167

II.3.2. Ajustement des variations expérimentales et théoriques 169

II.3.3. Conclusions des ajustements sur la masse 173

II.4. *Conclusions du modèle de défauts intrinsèques* 173

III. Modèle de défauts de surface 174

III.1. *Ecriture du modèle et expression de la conductance électrique* 175

III.1.1. Ecriture du modèle 175

III.1.2. Expression de la conductance	179
III.2. Comparaisons des résultats expérimentaux avec ce modèle	179
III.3. Ajustement avec les variations expérimentales de la masse	181
III.3.1. Expression théorique de la variation de masse	181
III.3.2. Ajustement des expériences sous oxygène	182
III.3.3. Ajustement des expériences sous pression de vapeur d'eau, à pression d'oxygène fixée	184
III.4. Conclusions du modèle de défauts de surface	186
IV. Etude et interprétation des courbes $G = f(T)$, aspects cinétiques	187
IV.1. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du CO	188
IV.2. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthanol	193
IV.3. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane	195
IV.4. Conclusions sur les aspects cinétiques	197
V. Etude et interprétation des courbes $G = f(T)$ d'après l'évolution de la texture	198
V.1. Pic de conductance à basse température (200°C)	199
V.2. Pic de conductance à haute température (400°C)	200
V.3. Conclusions sur l'évolution de la texture	200
VI. Conclusions	201
CONCLUSION	203

ANNEXE I**Calcul de la pression de dissociation de SnO_2** 213

ANNEXE II**Réaction de dismutation du dioxyde d'étain : $2 \text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$** 219

ANNEXE III**Etude thermodynamique des réactions d'oxydation du monoxyde de carbone, du méthane et de l'éthanol**221

ANNEXE IV**Variance et degré de liberté des réactions avec le méthane étudiés dans l'enceinte de la thermobalance**225

ANNEXE V**Variations de la conductance électrique en fonction de la température de mesure (en descente de température), pour des échantillons obtenus à partir de poudre PROLABO**227

ANNEXE VI**Thermogrammes des espèces $M = 64$ et $M = 44$ adsorbées à la surface du dioxyde d'étain**233

INTRODUCTION

Ce travail de thèse porte sur les variations de conductance électrique du SnO_2 , qui est un matériau souvent utilisé pour la détection des gaz. Les variations de conductance dans un solide sont souvent expliquées par l'intermédiaire des défauts intrinsèques au matériau étudié, qui sont connus dans le domaine de la chimie du solide. L'adéquation entre la théorie et les résultats n'est pas toujours très bonne. Aussi, une démarche rigoureuse doit être suivie pour l'étude des défauts du solide.

Il est reconnu que la mise en forme et la préparation des matériaux jouent un très grand rôle en chimie du solide. Notre but, à travers ce travail, est d'essayer de faire la part des choses en étudiant d'un côté la contribution intrinsèque du matériau, et d'un autre côté, la contribution de la texture, dans les variations de conductance électrique.

Le laboratoire de Chimie-Physique des Semi-Conducteurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui étudie le SnO_2 en tant que capteur de gaz, a ainsi mis en évidence la nécessité de contrôler la surface du SnO_2 , mais aussi les difficultés rencontrées pour établir un tel contrôle. La thèse effectuée par Vincent au laboratoire souligne les interactions existantes entre la conductivité électrique dans ce matériau polycristallin et la texture, notamment la taille des grains. Cette étude entreprise dans le cadre d'une collaboration industrielle, avait alors été orientée vers la détection du méthane. Il a ainsi été mis en évidence que certaines actions des gaz environnant pouvaient avoir lieu préférentiellement aux joints de grains, d'où l'importance de la texture du matériau. Un autre point important pour la modélisation des phénomènes électriques observés sur SnO_2 concerne le problème des espèces oxygénées présentes à la surface du matériau.

Afin d'affiner ces diverses questions, nous allons tout d'abord, au cours du Chapitre I, rappeler quelques études bibliographiques mettant en évidence d'une part les divers paramètres à prendre en compte, et d'autre part, la complexité des phénomènes intervenant dans les variations de conductance du SnO_2 . Ainsi, nous soulignerons l'importance des conditions de recuit, le rôle des défauts intrinsèques et la diversité des résultats les concernant. De même, nous mettrons en évidence la multiplicité des mécanismes réactionnels proposés pour expliquer les variations de conductance de ce matériau au cours de la détection des gaz.

Dans le second Chapitre, nous allons tout d'abord déterminer le plus précisément possible l'évolution de la texture et de la morphologie du dioxyde d'étain en fonction de divers paramètres et notamment la température de recuit. Ayant acquis la connaissance expérimentale

de ces paramètres, nous poursuivrons cette étude par une caractérisation électrique du matériau. Cette caractérisation en fonction de la température de recuit, se fera selon deux grands axes. Le premier axe est constitué par une caractérisation en isotherme de la conductance électrique du SnO_2 . Le deuxième axe est constitué par l'étude des propriétés électriques sous divers gaz tels que l'alcool par exemple, ces propriétés étant mesurées en descente de température.

Nous poursuivrons ce travail dans le Chapitre III par une étude des lois de pression en isotherme afin de déterminer le plus finement possible l'influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la conductance électrique du matériau étudié. Cette étude nous permettra d'aborder ensuite les défauts intrinsèques au matériau.

Auparavant, nous caractériserons dans le Chapitre IV, la surface du SnO_2 par l'intermédiaire des espèces adsorbées en surface. Cette partie sera surtout orientée vers la connaissance des espèces oxygénées et hydroxylées adsorbées en surface du SnO_2 . Pour approfondir encore la connaissance de ce matériau, nous étudierons ses propriétés catalytiques envers l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane.

Au cours du dernier Chapitre, nous aborderons la modélisation des phénomènes observés précédemment. Tout d'abord et suite à l'étude des lois de pression, nous proposerons une modélisation tenant compte des défauts intrinsèques du dioxyde d'étain. Puis, compte tenu des espèces adsorbées observées (Chapitre IV), nous proposerons une autre possibilité de modélisation fondée sur les défauts de surface. Ce modèle sera développé par un aspect cinétique des réactions ayant lieu en surface. Dans une troisième étape, nous tenterons de moyenniser ces modèles par la prise en compte de la texture du dioxyde d'étain.

CHAPITRE I

Introduction aux détecteurs de gaz à base de dioxyde d'étain

I. Introduction

1.1. Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs sont, à l'heure actuelle, utilisés dans la détection des gaz toxiques ou non. Contrairement aux méthodes d'analyses classiques telles que la chromatographie en phase gazeuse, ou l'adsorption infrarouge, ou d'autres techniques, les systèmes développés à base d'oxyde métallique sont peu coûteux, peu encombrants. Par contre, ils sont souvent moins efficaces et moins précis que les systèmes précédemment cités. Toutefois, leurs performances sont tout à fait suffisantes pour certains domaines d'applications choisis. On peut citer, par exemple, les applications en milieu domestique (détection du CH_4 , du CO , ...), ou la sécurité industrielle (détection des solvants organiques), ou encore l'automatisation des procédés en milieu industriel.

Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes métalliques le plus couramment utilisé. En effet, c'est l'un des matériaux le plus performant pour ce type d'application (YAMAZOE, 1992). Le principe de fonctionnement consiste à suivre les variations de la conductance électrique lorsqu'un gaz donné s'adsorbe à la surface du matériau.

Les utilisations des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs dépendent des performances des capteurs, en particulier la sensibilité, la sélectivité, la stabilité. La sensibilité est caractérisée par l'amplitude de la réponse (électrique ici) à un gaz. La sélectivité qui est la capacité de l'élément sensible à donner une réponse à un gaz plutôt qu'à un autre, conditionne l'utilisation et le développement de ce type de capteurs. Pour le dioxyde d'étain, à ce jour, il n'est pas possible d'obtenir une sélectivité totale à un gaz, mais uniquement une sélectivité partielle. La stabilité dans le temps, qui se traduit par la stabilité du signal électrique observé, est essentielle pour traiter et exploiter utilement l'information provenant du capteur. Il s'agit donc de réaliser le meilleur compromis possible entre ces trois paramètres.

Des capteurs à base de dioxyde d'étain ont été développés avec succès par la société Figaro (TAGUSHI, 1962) (Japon). Ils sont utilisés pour détecter les fuites de gaz de ville, la présence de CO , d'hydrogène sulfuré, ... Ce marché est très vaste au Japon. Cette société, de

plus, est quasiment en situation de monopole, même en Europe. Bien que ce marché soit très porteur dans les années à venir (applications à l'environnement notamment, l'automobile, ou le contrôle de certains procédés industriels), les industriels européens se lancent assez peu pour développer des capteurs à base d'oxyde semi-conducteurs. Pourtant, le nombre de publications scientifiques ayant trait au dioxyde d'étain en tant que capteur de gaz est considérable (voir le recueil des conférences sur les capteurs chimiques par exemple).

1.2. Position du sujet

L'équipe de Chimie-Physique des Semi-Conducteurs, au sein de laquelle cette thèse a été effectuée, étudie depuis une quinzaine d'années les problèmes d'interactions gaz-solide appliquées aux détecteurs de gaz, notamment par l'étude des phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la détection. Le matériau sensible préférentiellement étudié est le dioxyde d'étain.

Les actions de recherche concernant les micro détecteurs de gaz sont de deux types :

- d'une part des études à caractère technique concernant le développement technologique des microcapteurs (collaboration avec la société CORECI) ainsi que l'utilisation des microcapteurs dans des applications industrielles (suivi de cuisson alimentaire, détection de fuite d'hydrogène, ...).
- d'autre part, des études à caractère fondamentales portant sur la compréhension des mécanismes d'interaction gaz solide et leur influence sur la conductivité électrique des matériaux étudiés. A ce propos, différentes thèses ont été soutenues au laboratoire concernant l'étude des états de surface du dioxyde d'étain (BUI, 1985), les interfaces métal-semi-conducteur (PIJOLAT, 1986), l'influence des conditions de frittage sur les propriétés du dioxyde d'étain polycristallin (VINCENT, 1992) ou encore la réalisation de couches minces de SnO_2 par évaporation d'étain sous pression partielle d'oxygène (BREUIL, 1989) ou par dépôt chimique en phase vapeur (BRUNO, 1994).

Les processus mis en jeu au cours de la détection d'un gaz par le dioxyde d'étain se traduisent par des variations de conductance électrique de cet élément sensible. Plusieurs facteurs sont alors à prendre en compte :

- la température de frittage ou d'élaboration de la couche mince,
- la température de mesure.

Ces facteurs sont essentiels pour la sélectivité, la stabilité et la sensibilité. BRUNO (1994) et VINCENT (1992) ont montré que la température de frittage modifiait la microstructure du dioxyde d'étain, et modifiait aussi les performances électriques de ce matériau. Les travaux de VINCENT portent sur un élément sensible obtenu à partir de poudre de SnO_2 frittée, le gaz environnant à détecter étant le méthane. Il a été observé que les conditions de recuit modifient la taille des grains, la morphologie du matériau et par conséquent les propriétés électriques mises à profit pour la détection du méthane.

L'un des objectifs du travail présenté ici est donc de préciser l'influence de la température de recuit du dioxyde d'étain fritté d'une part sur la morphologie et la taille des grains, d'autre part sur les caractéristiques électriques obtenues sous divers gaz et dans diverses conditions de mesure. Ceci nous permettra de corréler l'évolution des propriétés électriques (conductance) avec l'évolution de la taille des grains au cours du procédé de frittage.

II. Relation entre microstructure et conductivité

II.1. Le dioxyde d'étain : un matériau polycristallin

Le dioxyde d'étain est un cristal de structure tétragonale rutil. Il est liquide au-delà de 1500°C . Le SnO_2 est stable à température ambiante, il ne se réduit pas spontanément en SnO ou Sn (voir annexes 1 et 2). La masse volumique de ce matériau est de 7.

Les propriétés électriques d'un oxyde métallique semi-conducteur sont influencées par les espèces gazeuses adsorbées en surface. Ce processus passe par l'intermédiaire de diverses réactions physico-chimiques, plus ou moins complexes. Cette complexité s'explique, au moins partiellement, par le fait que le dioxyde d'étain est un matériau polycristallin, qui se présente soit sous forme de poudre frittée, soit sous forme de couche mince. La mesure de conductance électrique (le SnO_2 est un semi-conducteur électronique) qui est faite sur ce matériau, prend en compte plusieurs phénomènes (figure I.1.).

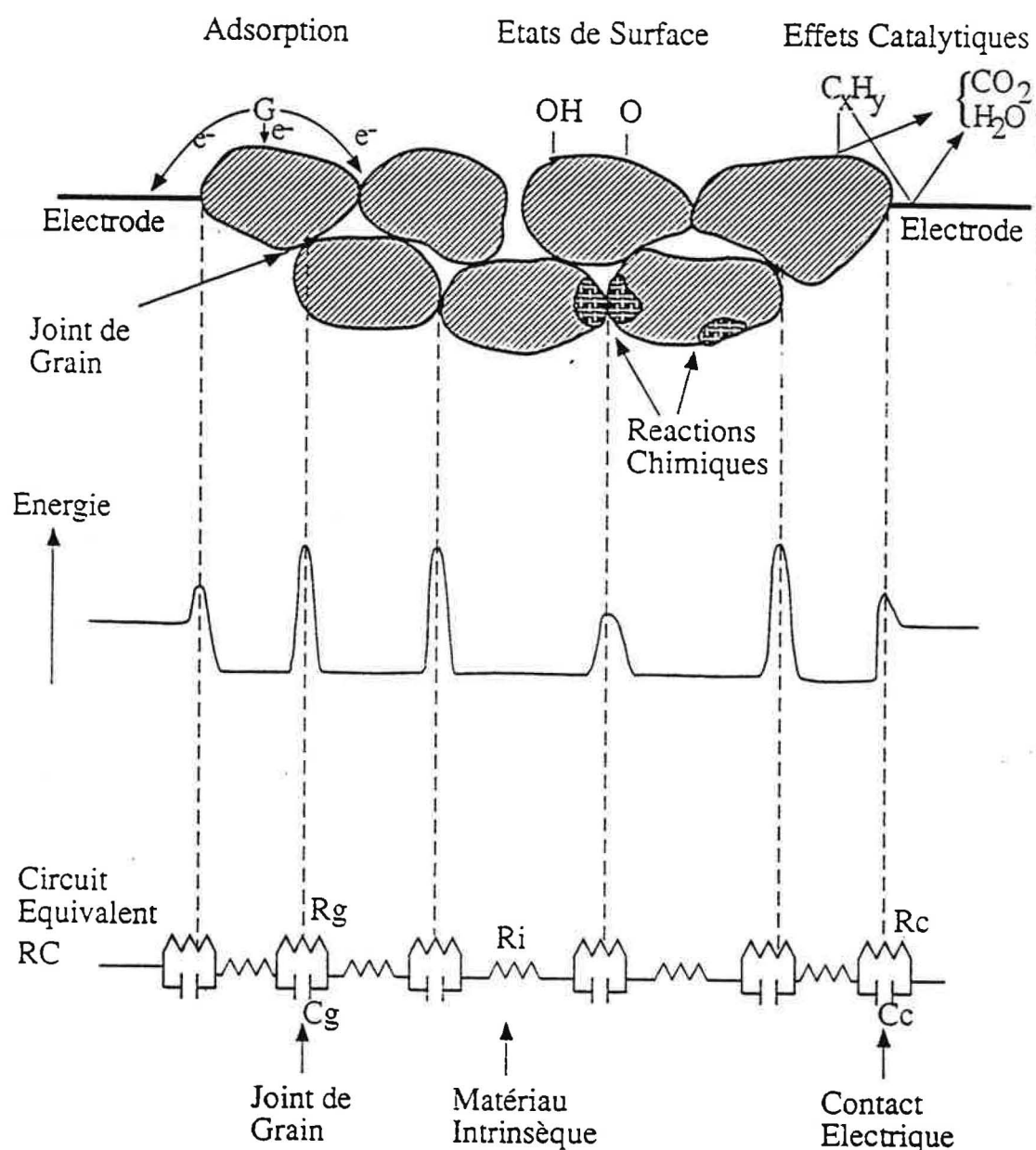


Figure I.1. : représentation schématique d'un matériau polycristallin et de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pris en compte pour la mesure des propriétés électriques (d'après LALAUZE, 1984).

1. L'adsorption des gaz qui a lieu à la surface d'un grain ou au niveau de la zone de contact entre deux grains. Cette étape d'adsorption peut induire ou non un transfert électronique entre le gaz adsorbé et le matériau.
2. Des réactions catalytiques ou chimiques ayant lieu à la surface d'un grain ou à la zone de contact entre deux grains.
3. Des réactions chimiques ou catalytiques ayant lieu aux interfaces électrodes métalliques-matériau.
4. Des phénomènes de barrières de potentiel localisées aux interfaces soit métal-matériau, soit matériau-matériau (joint de grain).

Le grain lui-même est modélisé électriquement par une résistance. Les joints de grains ou zone de contacts entre grains sont présentés par une résistance et une capacitance placées en parallèle. Cette zone de contacts entre grains constitue une barrière de potentiel à franchir pour la conduction des électrons (voir paragraphe suivant). Il est donc très difficile d'étudier la contribution de chacun de ces phénomènes, puisque l'ensemble de cette chaîne est prise en compte au cours de la mesure des propriétés électriques du matériau. L'étude fondamentale présentée dans cette thèse a pour objectif de séparer chacune de ces contributions, en particulier l'influence de la texture et de la morphologie par rapport au caractère intrinsèque du matériau.

Les phénomènes physico-chimiques qui interviennent au cours de la mesure de conductance électrique sont donc complexes. Le suivi de la conductance électrique de tels échantillons est d'autant plus difficile à étudier que l'ensemble de ces phénomènes sont activés thermiquement (franchissement d'une barrière de potentiel, adsorption, réaction catalytique, ...). Cette complexité est particulièrement mise en évidence au cours de l'étude des courbes de la conductance en fonction de la température de mesure (PIJOLAT 1986, LALAUZE 1984). Les conditions de préparation vont avoir une influence sur les divers processus décrits ici, et notamment la température de recuit et la mise en forme des matériaux. De plus, il faut prendre en compte la nature de l'espèce gazeuse environnante qui a une influence importante sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain.

A cette polycristallinité, il convient de souligner que les mécanismes de conduction électrique sont de deux types pour les capteurs à base de semi-conducteurs :

- conduction de surface (ERICKSON, 1987).

- conduction du coeur du matériau (WILLIAMS 1985, SCHIERBAUM 1988).

Le premier type de mécanisme fait intervenir des réactions de surface entre les espèces adsorbées et le gaz. Une étude des espèces adsorbées est alors nécessaire pour définir les états de surface du matériau étudié ainsi que sa réactivité. Le second type de mécanisme tient compte des défauts intrinsèques du matériau et éventuellement des phénomènes de diffusion.

II.2. Modèles prenant en compte l'effet de la taille des grains

II.2.1. Modèle de barrières de potentiel dues aux zones de contact entre grains

Les zones de contacts entre grains ou cols constituent des zones particulières présentant un facteur capacitif et un facteur résistif, comme cela a été vu précédemment. Cette zone est, de plus, une zone d'accumulation de défauts électroniques ou non.

L'adsorption de l'oxygène par exemple, sur le grain de dioxyde d'étain, qui est un semi-conducteur de type n et donc sous stoechiométrique en oxygène, va induire la création d'une zone déplétée en électrons (figure I.2.). Cette zone est donc, par défaut d'électrons, chargée positivement.

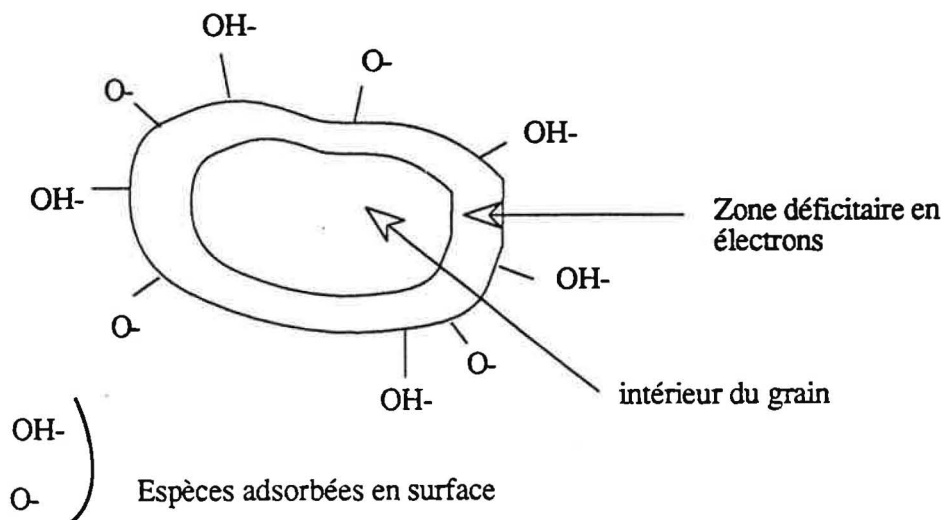


Figure I.2. : schéma d'une zone de déplétion à la surface d'un grain.

Cette zone de déplétion (ou de charge d'espace) est à l'origine de la barrière de potentiel qui se trouve entre deux grains. Il est communément admis que cette barrière de potentiel ainsi créée contrôle la conductance électrique dans le SnO_2 polycristallin (BARSAN 1989, LANTTO 1987, CLIFFORD 1983, SANJINES 1990, ROMPPAINEN 1988). La relation qui relie la conductance électrique à la température est la suivante (MORRISON, 1982) :

$$G = G_0 \exp \left(\frac{-eV_s}{kT} \right)$$

eV_s : barrière d'énergie entre deux grains

k : constante

T : température

G_0 : facteur incluant la conductance propre au grain.

La hauteur de la barrière de potentiel est dépendante de la température à laquelle se trouve le matériau : plus la température est élevée, plus la hauteur de la barrière de potentiel diminue (SANJINES 1990, LANTTO 1987). Elle dépend aussi de la nature du gaz environnant et donc des espèces adsorbées. Si par exemple une molécule d'oxygène s'adsorbe au joint de grain ou col et donne lieu à un transfert d'électrons du gaz vers le matériau (l'oxygène est un gaz donneur d'électrons), la zone de charge d'espace s'enrichit alors en électrons. La hauteur de la barrière de potentiel s'accroît. Au contraire, si le gaz est réducteur, la hauteur de la barrière de potentiel diminue (CLIFFORD, 1983).

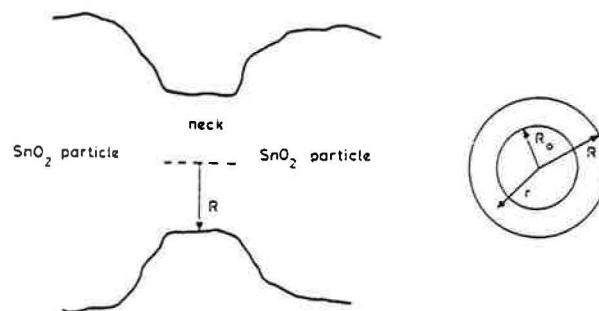


Figure I.3. : schéma d'un joint de grain et de la barrière de potentiel associée selon l'environnement gazeux (d'après ROMPPAINEN, 1988).

De plus, la profondeur de la barrière de potentiel est reliée à la microstructure du dioxyde d'étain (ROMPPAINEN, 1988). Le joint de grain est schématisé par un cylindre de diamètre R (figure I.3.).

La densité de la charge de surface ainsi que l'énergie dont un électron a besoin pour franchir la barrière sont dépendantes de R , et donc de la taille du col reliant les deux grains.

II.2.2. Evolution de la barrière de potentiel avec la température de recuit

Nous avons vu précédemment que la hauteur de la barrière de potentiel est dépendante de la taille des grains (voir paragraphe précédent). Elle diminue lorsque la taille des grains augmente. WILLIAMS (1985) et YAMAZOE (1992) présentent une explication tenant compte de la qualité du frittage entre les grains (figure I.4.).

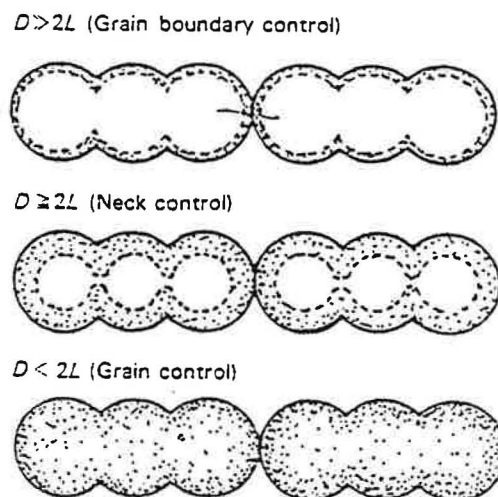


Figure I.4. : évolution des contacts entre grains en fonction de la taille des grains et de la qualité du joint de grain (d'après YAMAZOE, 1992)

Dans le premier cas (a), la conductance dépend de la barrière de potentiel entre les grains. Les grains sont simplement en contact l'un avec l'autre. Dans le deuxième cas (b), il y a un contrôle par le col. Les grains se sont associés l'un à l'autre et ont une zone commune. Dans le troisième cas (c), la conductance est contrôlée par le grain, qui est de petite taille. Tout le grain est alors déplété en électrons.

WILLIAMS (1985) propose une explication légèrement différente mais dans le même sens d'évolution : si le frittage est faible, il n'y a pas de col entre les grains, le contrôle a lieu par barrière de potentiel entre les grains. Lorsque le frittage s'améliore, le contrôle se fait par col ouvert (cas (b) précédent), puis par col fermé (cas (a) précédent).

II.3. Evolution de la microstructure avec la température de recuit

Le SnO_2 est un oxyde semi-conducteur dont les propriétés électriques et les caractéristiques de la microstructure évoluent avec le recuit. Les paramètres du recuit sont : le temps, la température, l'atmosphère. Ici, nous considérerons essentiellement la température. Il a été vérifié par ailleurs (VINCENT, 1992) que l'atmosphère de recuit et le temps de recuit ont peu d'influence sur la microstructure du matériau. A 600°C , le temps de recuit est sans influence sur l'augmentation de la taille des pores. A 1200°C , la taille des pores augmente de $0,08\text{ }\mu\text{m}$ à $0,2\text{ }\mu\text{m}$ pour des temps de recuit de 10 min et 10 h respectivement (NOVEL, 1991). Ce matériau est connu pour présenter un assez mauvais frittage, c'est-à-dire que sa densification est faible, voir nulle, au cours de ce processus.

HINMAN (1977) a caractérisé des échantillons de dioxyde d'étain non dopés, pour des températures de recuit comprises entre 600°C et 1100°C . Que ce soit par porosimétrie au mercure ou par adsorption d'azote, il observe une diminution de la surface spécifique de $7,7$ à $4\text{ m}^2/\text{g}$ dans le premier cas, de $7,7$ à $3,6\text{ m}^2/\text{g}$ dans le second cas (méthode BET). Il faut noter que ces deux méthodes sont concordantes quant à la mesure de la surface spécifique. Le volume poreux obtenu par porosimétrie au mercure est considéré comme constant ($\sim 0,128\text{ cm}^3/\text{g}$). Simultanément, le diamètre des pores s'élève de $0,064\text{ }\mu\text{m}$ à $0,12\text{ }\mu\text{m}$ lorsque la température de recuit s'élève. De la même manière TORVELA (1985) a observé des phénomènes tout à fait comparables, lorsque la pression de compaction appliquée pour la mise en forme des échantillons est constante.

VINCENT (1992) a aussi constaté une augmentation de la taille des pores accompagnée par une diminution de la surface spécifique, le volume poreux étant constant. De

plus, un accroissement de la taille des grains a aussi été observé (voir tableau I.1.). Les variations de la taille des grains ont été observées par microscopie électronique à balayage.

Température	S_{BET} (m^2/g)	ϕ pore (μm)	ϕ grain (μm)
800°C	3,5	0,04	0,07
1200°C	1,1	0,08	0,25

Tableau I.1. : évolution de la surface spécifique, du diamètre des pores et des grains des échantillons de dioxyde d'étain pour deux températures de recuit (temps de recuit : 10 min) (d'après VINCENT 1992).

KIMURA (1989) souligne, et ses résultats sont en accord avec les résultats de VINCENT, que la totalité de la porosité dans le dioxyde d'étain est une porosité ouverte et qu'il n'y a pas création de porosité fermée au cours du frittage. Il conclut donc que le frittage du dioxyde d'étain est un mécanisme d'évaporation-condensation sans densification. Mais nous savons que la porosité n'augmente pas lorsque le temps de frittage s'élève. L'augmentation du diamètre des pores pourrait être simplement due à l'accroissement du diamètre d'ouverture des pores.

II.4. Etude des propriétés électriques en isotherme

Les propriétés électriques du dioxyde d'étain évoluent au cours du frittage. Elles sont reliées, essentiellement, à la température de recuit. Et tout d'abord, considérons les caractéristiques électriques obtenues dans des conditions de mesure isotherme.

ERICKSON (1987) a caractérisé l'évolution de la conductance exprimée en $\Omega.\text{cm}^{-2}$, en fonction de la température de recuit des échantillons, sur la face (110) du dioxyde d'étain (figure I.5.). Cette face est la plus stable, au sens thermodynamique ; elle indique l'orientation préférentielle de ce matériau. Les mesures sont faites à température constante, sous air.

MURAKAMI (1983) a observé le même type de variation, en étudiant la conductance électrique dans le cadre du monitoring de la combustion de CO dans l'oxygène.

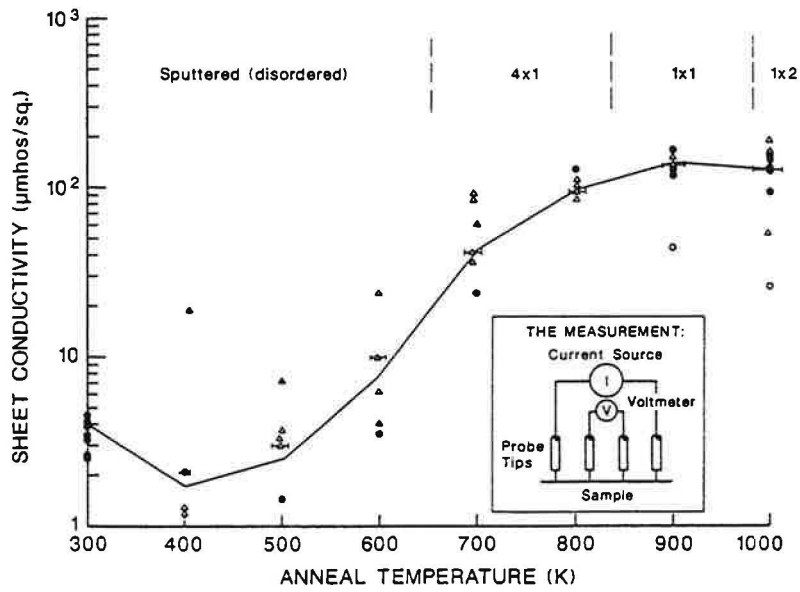


Figure I.5. : évolution de la conductance exprimée en $\Omega.\text{cm}^{-2}$, en fonction de la température de recuit des échantillons (d'après ERICKSON, 1987).

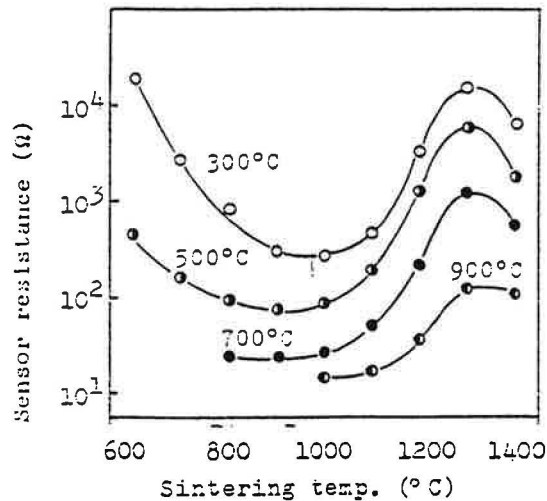


Figure I.6. : évolution de la résistance exprimée en Ω , en fonction de la température de recuit des échantillons pour diverses températures de mesure (d'après MURAKAMI, 1983).

YAMAZOE (1990) et NOVEL (1991) étudient les variations de la conductance du dioxyde d'étain polycristallin sous air, à 300°C et 500°C respectivement (figures I.7. et I.8.), la taille des grains étant directement liée à la température de frittage.

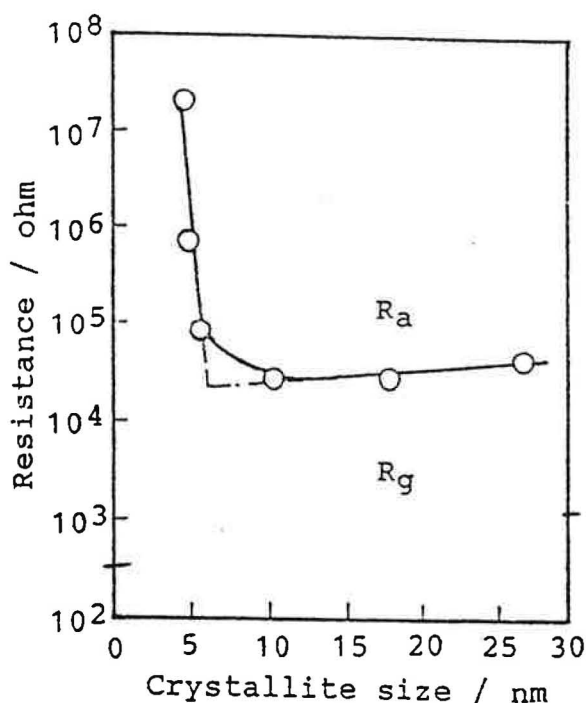


Figure I.7. : évolution de la résistance exprimée en Ω , en fonction de la taille des grains des échantillons (d'après YAMAZOE, 1990).

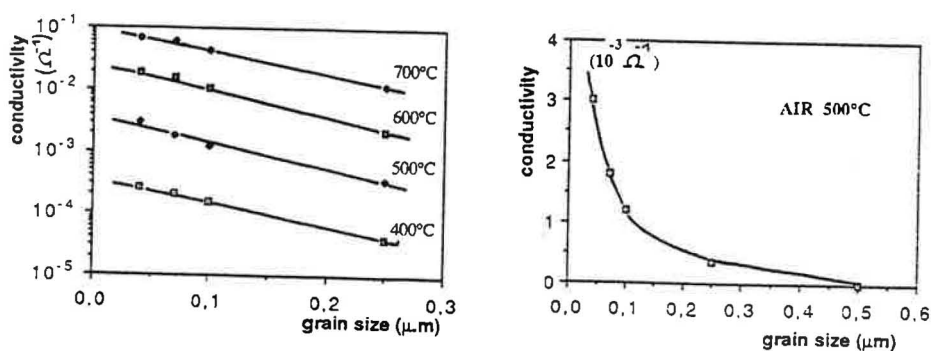


Figure I.8. : évolution de la conductance exprimée en Ω^{-1} , en fonction de la température de recuit des échantillons (d'après NOVEL, 1991).

Les évolutions observées par YAMAZOE ne sont pas en accord avec les variations observées par MURAKAMI et NOVEL, sauf si, dans le cas des valeurs obtenues pour YAMAZOE, seuls les échantillons de taille de grains supérieure à 10 nm sont considérés. Cela revient à dire que les basses températures de recuit ne doivent pas être prises en compte. Par contre, COLES (1992), qui emploie une procédure opératoire proche de celle de VINCENT (recuit des échantillons sans électrodes), obtient une variation de la conductance électrique avec la température de recuit, semblable à celle présentée par VINCENT, c'est-à-dire une décroissance de la conductance avec l'augmentation de la température de recuit.

Ces variations de conductance électrique avec la température de recuit sont expliquées de différentes manières. Par exemple, l'élévation de la température de frittage améliore la cohésion de la structure de l'échantillon. Ceci induit alors une meilleure mobilité des électrons à la surface de l'échantillon qui dispose d'un nombre de plus en plus grand de chemins pour aller d'une électrode à l'autre. D'où une amélioration de la conductance (ERICKSON, 1987) qui est supposée être de surface. Entre 1000°C et 1400°C, MURAKAMI (1983) interprète l'augmentation de la conductance comme étant due à la formation de cols entre les grains et à l'accroissement de la taille des grains. Ainsi, la barrière de potentiel entre grains diminue, conduisant à une diminution de la résistance de l'échantillon. Quant à COLES, dont les résultats expérimentaux sont proches de ceux de VINCENT, il suggère que l'augmentation du diamètre des grains est accompagnée par une diminution du nombre de joints de grains et d'une élimination des niveaux donneurs ; tout ceci provoque une diminution de la conductance. YAMAZOE, dont les échantillons de très petite taille de grains sont les plus sensibles à la présence de gaz, propose plusieurs mécanismes de contrôle de la conductance, selon la taille des cristallites (voir figure I.7.). Ceci lui permet d'interpréter les modifications de pentes observées dans les variations de la résistance avec la taille des grains D , en relation avec la longueur de Debye, qui caractérise la profondeur de la zone de déplétion d'un grain.

Il semble donc, d'après la littérature, que les évolutions expérimentales de la conductance électrique en fonction de la température de recuit peuvent varier dans des directions différentes, voir opposées . Un petit nombre d'auteurs a simultanément suivi l'évolution de la microstructure en parallèle avec la conductance électrique. A travers les travaux effectués au laboratoire de l'Ecole des Mines, nous nous efforcerons de suivre en parallèle ces deux types d'évolution afin d'éclaircir les phénomènes qui interviennent.

II.5. Influence de l'atmosphère gazeuse sur les propriétés électriques du SnO_2

L'étude de l'influence de la température de mesure sur la conductance électrique, sous différents gaz, est essentielle pour l'optimisation de la sensibilité des capteurs à un gaz donné. En effet, le choix judicieux de la température de fonctionnement d'un capteur permet d'améliorer la sensibilité et la sélectivité de ce capteur pour le gaz étudié. Mais, ce choix ne peut se faire qu'après une étude du comportement du matériau sensible à diverses températures de mesure et dans divers environnements gazeux. Cette manière de caractériser les échantillons de dioxyde d'étain se rencontre plus rarement dans la bibliographie. NOVEL (1991) a étudié le comportement du dioxyde d'étain, en descente de température, sous méthane et sous alcool (figure I.9.). Les courbes obtenues présentent un maximum de conductance sous alcool. Ces courbes sont continûment décroissantes dans le cas du méthane.

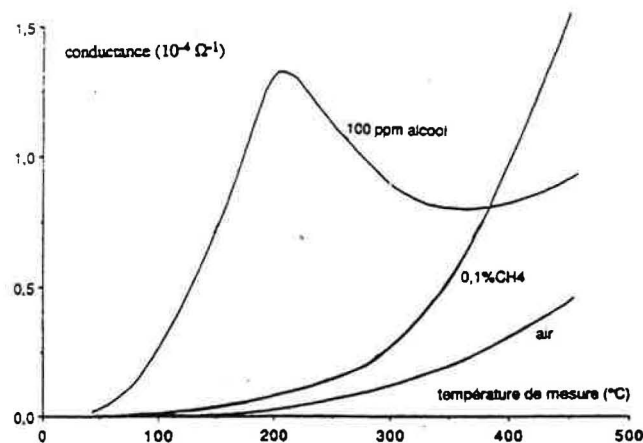


Figure I.9. : évolution de la conductance exprimée en Ω^{-1} avec la température de mesure pour différents gaz (d'après NOVEL, 1991).

Lorsque la température de recuit s'élève, ce qui entraîne un accroissement de la taille des grains, la conductance diminue. Sous méthane, l'allure de la courbe reste la même, alors que sous alcool, le maximum du pic se déplace vers les hautes températures. Cette évolution souligne la dépendance de la conductance électrique du SnO_2 avec la nature des gaz environnant, ainsi qu'avec la température de recuit. Ceci illustre toute la complexité des phénomènes mis en jeu. Notre objectif est donc de les étudier le plus finement possible pour essayer d'en avoir une meilleure compréhension.

Si nous nous référons à la figure I.1., le joint de grains peut être représenté par une résistance et une capacitance placées en parallèle, et le grain est représenté par une résistance seule. Ces éléments sont étudiés par impédance complexe, ce qui permet de séparer l'effet résistif de l'effet capacitif. SCHMATZ (1994) a employé cette technique pour étudier le dioxyde d'étain. Il a observé, sous alcool et sous monoxyde de carbone, que les variations de la conductance en fonction de la température de mesure présentaient le même déplacement du maximum du pic de conductance vers les hautes températures. En fait, deux températures de pics sont mises en évidence : 200-250°C et 350-450°C (figure I.10.).

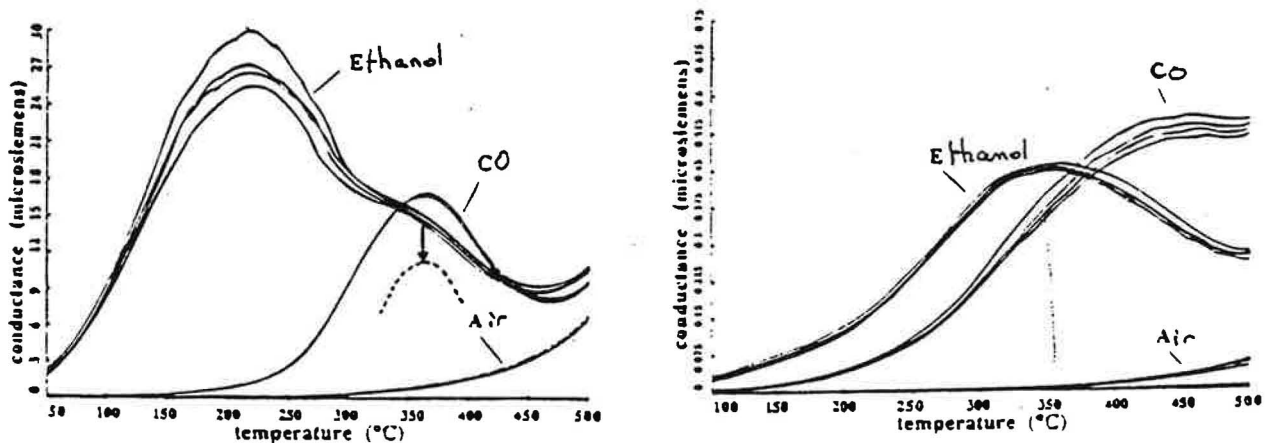


Figure I.10. : évolution de la conductance exprimée en Ω^{-1} avec la température de mesure pour différents gaz et pour deux températures de recuit (800°C et 1100°C) (d'après SCHMATZ, 1994).

Sous air, la conductance diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Cela s'explique, selon les auteurs, par une amélioration de la stoechiométrie dans le matériau et par une diminution de la quantité d'impuretés dans les échantillons. Cela peut aussi s'expliquer par une ségrégation des défauts aux zones de contacts entre grains. Par contre, la capacitance mesurée en fonction de la température de mesure, ne varie pas sous air et sous CO. Un maximum sous alcool à 250°C est observé (observation obtenue sur un échantillon recuit à 1100°C). Il apparaît donc que seul l'alcool modifie la capacitance du dioxyde d'étain en fonction de la température de mesure. Ce maximum peut être relié à une variation de la capacitance aux joints de grains, qui augmente en présence d'alcool, à cause de l'adsorption, cette dernière induisant une diminution de la zone de déplétion. Cette augmentation est reliée à l'évolution de la microstructure, et notamment à la taille des cristallites qui augmente et à l'amélioration de la qualité des contacts entre grains.

II.6. Diffusion dans un matériau polycristallin

Le dioxyde d'étain polycristallin est un matériau poreux pour lequel la sensibilité peut dépendre à la fois de la diffusion des gaz dans le matériau, et de leur réactivité avec ce matériau.

SHIMIZU (1993) étudie la diffusivité de H_2 , ainsi que sa réactivité, dans un capteur à base de dioxyde d'étain. Le capteur est placé dans un courant gazeux constitué par $O_2/H_2/N_2$. Les mesures électriques sont prises soit à l'intérieur du matériau, soit en surface. Ainsi, il montre que le cœur du matériau présente une sensibilité plus grande à l'hydrogène que la surface. Ce phénomène est dû au fait que la concentration de l'oxygène à l'intérieur du capteur est plus faible qu'en surface, ceci étant justifié par une différence de diffusivité entre O_2 et H_2 .

GARDNER (1989, 1990) développe un modèle analytique tenant compte des propriétés géométriques et physiques des capteurs pour prévoir leurs réponses électriques. Une comparaison avec les valeurs expérimentales, obtenues sous alcool, montre la validité de ce modèle, pour les faibles concentrations de gaz. Il vérifie ainsi que la conductance électrique dépend de la diffusion des gaz dans le matériau. Il montre ainsi que la meilleure configuration géométrique est constituée par des électrodes coplanaires placées à l'intérieur du matériau. La porosité et la distance entre les électrodes sont des facteurs pouvant améliorer les performances électriques du capteur. Par exemple, la sensibilité est meilleure pour les faibles distances entre les électrodes (l'influence de ce paramètre là n'est pas vérifiée directement par l'expérimentation).

De même, BIELANSKI (1971), dans une étude sur les oxydes métalliques, souligne que, pour NiO , les propriétés électriques étudiées (fonction de travail $\Delta\phi$) en fonction du temps sont contrôlées par la diffusion à travers l'oxyde.

II.7. Conclusions

Les relations entre les propriétés électriques du dioxyde d'étain et la microstructure apparaissent donc comme étant complexes. D'après la bibliographie, plusieurs paramètres sont donc à prendre en compte :

- Taille des grains, porosité et température de recuit.

- Nature du gaz environnant.
- Diffusivité des gaz dans le matériau

Les interactions entre le gaz et le solide peuvent être différentes selon si l'on considère le grain ou le joint de grain. De plus, la température de recuit peut modifier la qualité des contacts entre les grains et ainsi modifier les propriétés électriques du matériau. Les phénomènes intervenant dans les mécanismes de conductance sont de surcroît activés thermiquement.

Cet ensemble de paramètres, reliés aux propriétés électriques de SnO_2 , souligne la complexité des mécanismes qui interviennent. Le travail présenté au cours des chapitres suivants a pour objectif :

- de séparer, dans la mesure du possible, les effets des différents paramètres ;
- de tenter de définir leurs influences et leurs contributions propres sur les variations de conductance électriques.

III. Les défauts dans le dioxyde d'étain

III.1. Les défauts prédominants

Le SnO_2 est un semi-conducteur de type n, qui est sous stoechiométrique en oxygène. L'étude des défauts intrinsèques dans ce matériau est essentielle pour tenter de comprendre les mécanismes intervenant dans la conductance électrique de ce matériau, et plus particulièrement la contribution de la partie intrinsèque.

HOUSTON (1965), par une étude sur un monocristal de SnO_2 , a mis en évidence trois niveaux de pièges à électrons, par des mesures de courant thermostimulé. Ces niveaux pièges ont des énergies d'activation de 0,21 eV, 0,52 eV et 0,60 eV (figure I.11.). Les deux derniers niveaux cités sont partiellement compensés.

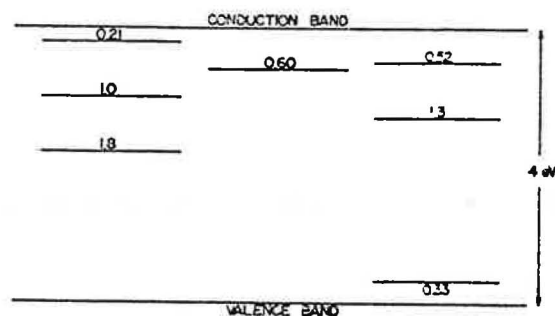


Figure I.11. : schéma de bande du dioxyde d'étain (d'après HOUSTON, 1965).

MARLEY (1965) a suivi les variations de résistance électrique et de concentration en porteurs sur des monocristaux de SnO_2 obtenus notamment par des recuits à diverses températures. Il constate alors que l'augmentation de la température de mesure provoque une augmentation de la concentration en porteurs, de même que l'accroissement de la température du traitement thermique pour une mesure à température fixée. SAMSON (1973) met en évidence deux niveaux donneurs, comme cela a aussi été mis en évidence par FONSTADT (1971), toujours sur un monocristal, en étudiant l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité, ainsi que la concentration des porteurs avec la température. Le défaut prédominant dans le dioxyde d'étain est déterminé comme étant des lacunes d'oxygène doublement ionisées. L'énergie associée est de ~ 30 meV. Un second niveau donneur est mis en évidence à 140 meV. Ce niveau donneur est alors attribué à des lacunes d'oxygène simplement ionisées.

En fait, il est communément admis que le défaut prédominant dans le dioxyde d'étain est constitué par les lacunes d'oxygène. D'autres auteurs, tels que MAIER ou GOPEL, considèrent ces défauts comme majoritaires, et ils sont pris en compte sous forme de lacunes d'oxygène doublement ionisées.

Une étude, effectuée par thermoluminescence sur du dioxyde d'étain fritté (SASSOULAS, 1994), a permis de mettre en évidence quatre niveaux de pièges différents : 0,12 eV, 0,18 eV et 0,30 eV (figure I.12.).

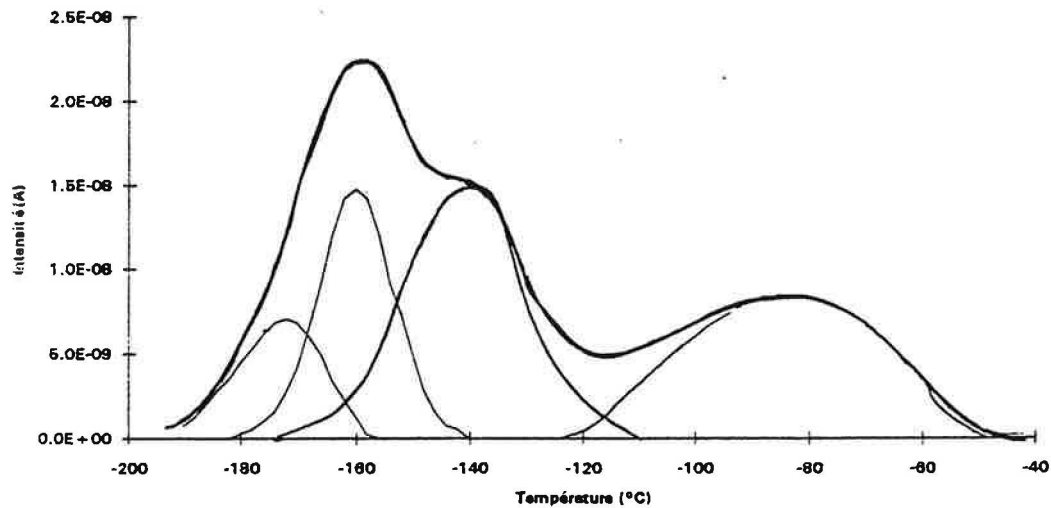


Figure I.12. : mesure de thermoluminescence sur du SnO_2 , avec déconvolution de pics (d'après SASSOULAS, 1994).

III.2. Notations de Kröger-Vink utilisées pour les défauts et oxydes de Wagner

Le dioxyde d'étain est constitué de plusieurs éléments de structure, un élément de structure étant un atome ou une lacune sur un site défini, avec une charge précise (SOUSTELLE, 1990). Le dioxyde d'étain est classé comme étant un oxyde de Wagner à lacunes anioniques. Les notations utilisées sont les notations de Kröger-Vink :



avec : X : élément de structure
 x : charge efficace
 y : site

Nous avons vu précédemment, d'après la bibliographie, que les défauts prédominants dans ce matériau seraient constitués essentiellement par les lacunes d'oxygène. Ces lacunes d'oxygène peuvent être neutres ou ionisées. Elles sont représentées, dans la notation de Kröger-Vink, par :

V_O^\times : lacune d'oxygène neutre.

V_O^{\bullet} : lacune d'oxygène simplement ionisée. La charge efficace est de +1.

$V_O^{\bullet\bullet}$: lacune d'oxygène doublement ionisée. La charge efficace est de +2.

Ce matériau contient bien sûr des atomes d'étain en position normale, notés Sn_{Sn}^{\times} . Sa charge efficace est neutre, son degré d'oxydation est +4. Cet atome d'étain peut aussi présenter un autre degré d'oxydation, par exemple +2. Dans ce cas, il s'écrit : $Sn_{Sn}^{\prime\prime}$. Le SnO_2 contient des électrons, qui sont libres, notés e^{\prime} , mais aussi des atomes d'oxygène en position normale notés O_O^{\times} .

Le dioxyde d'étain est un oxyde de Wagner à lacunes anioniques : les lacunes d'oxygène sont les défauts prédominants.

L'équilibre du dioxyde d'étain avec l'oxygène gazeux s'écrit alors sous forme de réactions quasichimiques :



A cet équilibre, et en tenant compte de la possibilité de fixer un électron sur les lacunes doublement ionisées, nous rajoutons l'ionisation des lacunes simplement ionisées en lacunes doublement ionisées :



(K_1) et (K_2) sont les constantes d'équilibre de ces deux réactions :

$$K_1 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} (V_O^{\bullet\bullet}) (e^{\prime})^2}$$

$$K_2 = \frac{(V_O^{\bullet\bullet}) (e^{\prime})}{(V_O^{\bullet})}$$

Les calculs des concentrations des défauts sont faits dans l'hypothèse des solutions infiniment diluées, et l'oxygène gazeux est supposé être un gaz parfait. La référence est le composé infiniment dilué en défauts (page 163, SOUSTELLE 1990), ce qui nous conduit au fait que les activités des solvants (O_O^x) sont égales à 1. Les parenthèses indiquent que l'on considère une fraction de sites de l'espèce X.

L'électroneutralité des espèces chargées, dans ce cas, est donnée par :

$$(e') = 2(V_O^{''}) + (V_O^{\bullet})$$

Deux cas, appelés cas de Brouwer sont alors définis, selon le défaut considéré comme prédominant dans l'équation de l'électroneutralité :

$$(e') = 2(V_O^{''})$$

$$(e') = (V_O^{\bullet})$$

Dans chaque cas de Brouwer, on peut alors calculer les concentrations en défauts. Les résultats sont résumés dans le tableau I.2.

Cas de Brouwer	$2(V_O^{''}) = (e')$	$(V_O^{\bullet}) = (e')$
défauts		
(e')	$2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$
$(V_O^{''})$	$2^{-2/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	K_2
(V_O^{\bullet})	$2^{-1/3} K_1^{-2/3} K_2^{-1} P_{O_2}^{-1/3}$	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$

Tableau I.2. : concentrations en défauts pour chaque cas de Brouwer.

Ainsi, par l'intermédiaire de ce calcul, il est possible de relier, de manière théorique, les variations de conductance aux variations de pression partielle : en effet, le SnO_2 étant un semi-conducteur électronique, sa conductance est directement proportionnelle à la concentration en électrons. Par exemple, dans le cas de Brouwer où :

$$2 (V_o^{\bullet\bullet}) = (e^{'})$$

d'où :

$$\sigma = \mu_{(e^{'})} (e^{'}) = \mu_{(e^{'})} 2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

$\mu_{(e^{'})}$ est la mobilité des électrons.

Ce qui donne :

$$\log \sigma = \log \left(\mu_{(e^{'})} 2^{1/3} K_1^{-1/3} \right) + \left(-\frac{1}{6} \right) \log (P_{O_2})$$

soit :

$$\log \sigma = \text{constante} - \frac{1}{6} \log P_{O_2}$$

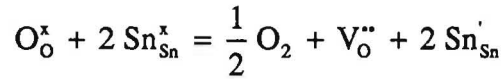
ce qui signifie que la représentation log-log des variations de la conductance électrique avec la pression d'oxygène est une droite de pente -1/6.

Dans le cas où les lacunes d'oxygène simplement ionisées constituent le défaut prédominant, on obtient, par le même calcul :

$$\log \sigma = \text{constante} - 1/4 \log P_{O_2}$$

En représentation log-log, cela donne une droite de pente -1/4.

Un autre calcul peut être fait en modifiant le choix des défauts pris en compte. Par exemple, les défauts pris en compte dans ce cas sont Sn_{Sn}' et V_{O}'' . Dans ce cas, l'adsorption de l'oxygène s'écrit comme suit :



$$\text{Sn}_{\text{Sn}}' = e' + \text{Sn}_{\text{Sn}}$$

En rajoutant l'ionisation des lacunes d'oxygène, on obtient des concentrations en électrons qui sont proportionnelles à $\text{P}_{\text{O}_2}^{-1/6}$, ce qui conduit à la relation suivante entre la conductance et la pression d'oxygène :

$$\log(\sigma) \# - \frac{1}{6} \log(\text{P}_{\text{O}_2})$$

On voit donc que l'étude expérimentale de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductance électrique des échantillons est riche d'enseignement. En effet, il est possible de déterminer expérimentalement le ou les types de défauts qui interviennent dans la variation de la conductance en reliant l'expérience aux deux lois précédemment citées.

De nombreux auteurs, à travers les variations de la conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène, ont donc étudié les défauts présents dans ce matériau.

III.3. Variations de la conductance avec les pressions partielles de gaz : lois de pression de l'oxygène

MAC ALEER (1987) suppose que les défauts du dioxyde d'étain sont constitués par des atomes d'étain en position étain ayant fixé un électron et par des lacunes d'oxygène doublement ionisées, soient Sn_{Sn}' et V_{O}'' . Expérimentalement, lorsque les mesures de variations de conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène sont faites à 500°C, MAC ALEER et al. observent une pente expérimentale (en représentation log-log) de -0,29. Or, d'après le modèle théorique précédemment cité, la pente devrait être de -0,25. Ce modèle de défauts quasichimiques n'est donc pas en accord avec leurs expériences.

MAIER (1988) et GOPEL (1989) ont étudié ces mêmes variations pour des températures comprises entre 900°C et 500°C. Les échantillons, qui sont initialement recuits à 900°C pendant 15 h, présentent des pentes différentes (en représentation log-log) selon la température de mesure. La pente varie entre -1/4 et -1/6 (Figure I.13.).

Ces expériences mettent en évidence 2 domaines de température :

- si T est inférieure à 780°C, la pente est de -1/4 ;
- si T est supérieure à 780°C, la pente est de -1/6.

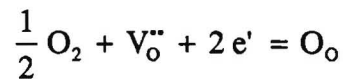
Dans le premier domaine, ils supposent que la conductivité électrique du dioxyde d'étain est contrôlée par une impureté, notée A^s , acceptrice. L'électroneutralité est alors :

$$2 (V_O^{\bullet\bullet}) = a (A^s)$$

et la concentration en électrons est :

$$(e') = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} (A^s) \cdot K_O^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

K_O est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de l'oxygène dans les lacunes :



Dans le second domaine de température, la conductivité est contrôlée par les défauts intrinsèques du matériau. L'électroneutralité, dans le cadre de la simplification de Brouwer s'écrit donc :

$$(e') = 2 (V_O^{\bullet\bullet})$$

et la concentration en électrons est :

$$(e') = 2^{2/3} K_O^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

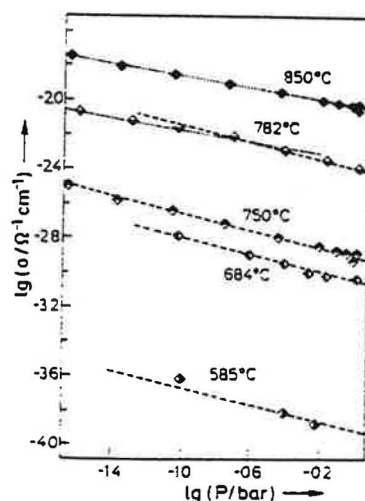


Figure I.13. : variation de la conductance électrique du SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures de mesure (d'après MAIER, 1988).

Or, la concentration en électrons est proportionnelle à la conductance électrique. Soit, pour chacun des domaines définis, nous obtenons :

$$\log G = \text{constante} - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

$$\log G = \text{constante} - \frac{1}{6} \log P_{\text{O}_2}$$

d'où, en log-log, les pentes respectives sont de $-1/4$ et $-1/6$ respectivement, ce qui correspond aux valeurs expérimentales.

Pour la réaction d'adsorption de l'oxygène, l'enthalpie estimée ici par MAIER et GOPEL est approximativement de $-2,2$ eV. L'enthalpie de réaction proposée par SAMSON et FONSTADT est d'environ -1 eV.

LALAUZE (1982) et al. ont étudié les variations de la conductance électrique avec la pression d'oxygène à 340°C (recuit à 500°C). La pente observée est de $-1/3$. Cela les a conduit à proposer une interprétation en terme de barrière de potentiel.

SBERVEGLIERI (1993) constate que, pour des températures de mesure comprises entre 350°C et 550°C, la pente expérimentale observée est d'environ $-1/4$ (ici, la température de frittage est égale à la température de mesure). Par contre, NANIS (1982) obtient une pente expérimentale qui bascule de $-1/3$ et $-1/4$ lorsque la température de mesure s'élève de 350°C à 450°C (figure I.14.), après ajustement.

MURAKAMI (1983) a aussi étudié, en isotherme à 500°C et à 700°C, les variations de la résistance électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour différentes températures de recuit. En représentation log-log, les pentes observées sont présentées dans tableau I.3.

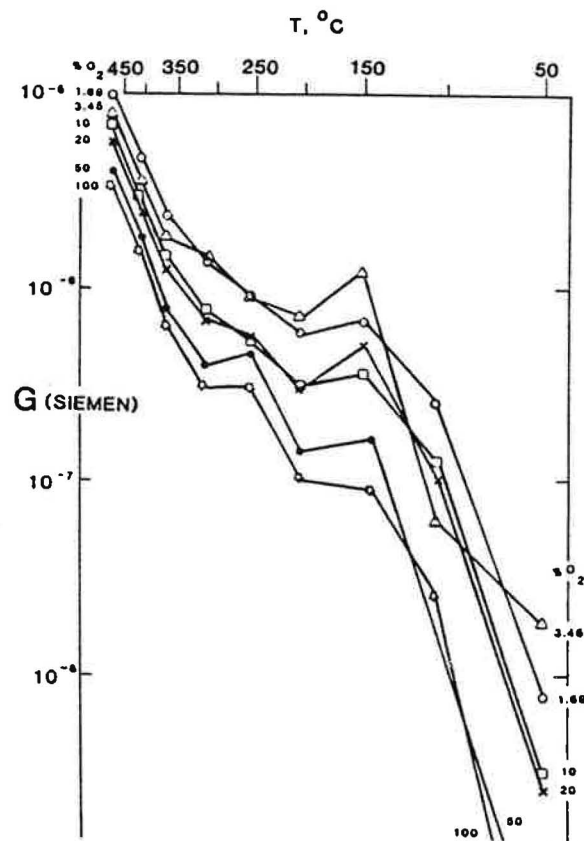


Figure I.14. : variation de la conductance électrique du SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène (% d'oxygène dans l'azote) pour différentes températures de mesure (d'après NANIS, 1982).

Températures de frittage	Températures de mesure	
	500°C	700°C
600°C	+ 1/4	
800°C	+ 1/5	+1/9
1000°C	+1/7,7	+1/10
1200°C	+1/6	+1/6

Tableau I.3. : valeurs des pentes expérimentales obtenues par MURAKAMI (1983).

D'une part, la valeur de la pente varie avec la température de mesure, et d'autre part, elle varie avec la température de frittage des échantillons. Lorsque la température de recuit est inférieure à 1000°C, le défaut majoritaire est attribué, par MURAKAMI, aux lacunes d'oxygène simplement ionisées. Par contre, lorsque la température s'élève, le défaut majoritaire est supposé être des lacunes d'oxygène doublement ionisées.

MIZUSAKI (1990) a procédé à des mesures thermogravimétriques sur le dioxyde d'étain recuit à 1200°C, pour des températures de mesure comprises entre 200 et 1150°C, dans le but de distinguer l'adsorption de l'oxygène sur des sites de surface et l'adsorption due aux défauts intrinsèques.

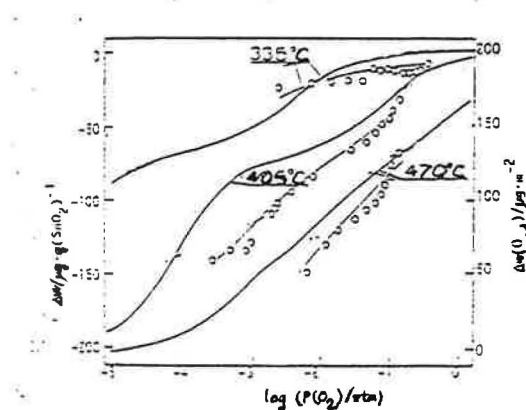
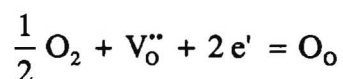


Figure I.15. : variation de la masse du SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures de mesure (d'après MIZUSAKI, 1990). Les points expérimentaux sont indiqués par des ronds.

Lorsque la température est inférieure à 1000°C, l'adsorption de l'oxygène sur le dioxyde d'étain est attribuée à une adsorption sur des sites de surface, sous forme monocouche. Le tracé de la variation de la masse par intervalle de température ($\Delta W/\Delta T$), pour des intervalles de température de 20°C, en fonction de la température, est superposable avec les spectres de thermodésorption de l'oxygène obtenus par YAMAZOE (1979) autour de 500°C, ce qui tendrait à vérifier l'hypothèse de l'adsorption en surface. Lorsque la température de mesure s'élève au-delà de 1000°C, l'adsorption d'oxygène observée est due aux lacunes d'oxygène (d'après le modèle proposé par MAIER). L'étude de l'écart à la stoechiométrie, qui est obtenu par la différence entre les variations de masse calculées sur la base d'une adsorption de type Langmuir et les variations de masse observées, en fonction de la pression d'oxygène donne une pente de -1/6 en représentation log-log. Ceci amène une vérification de l'équation quasichimique :



dans le cas où l'électroneutralité s'écrit :

$$(\text{e}') = 2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$$

L'étude de l'interaction entre l'oxygène et le dioxyde d'étain est donc complexe. Plusieurs interprétations ont été proposées, et parfois les résultats expérimentaux varient d'un auteur à l'autre. Les comparaisons sont difficiles parce que l'origine et la pureté du dioxyde d'étain sont rarement mentionnées, ou alors il s'agit de fabrication de laboratoire, ou encore les procédures opératoires sont rarement mentionnées, le vocabulaire n'est pas toujours le même ... Cependant, les points suivants sont à retenir :

- les valeurs expérimentales des pentes, en représentation log-log, sont relativement cohérentes entre elles : -1/6 ou -1/4 à haute température, et -1/4 ou -1/3 à basse température.
- les interprétations données varient considérablement d'un auteur à l'autre et ne nous donnent pas de ligne directrice a priori.

Il faut aussi noter que nous n'avons pas trouvé de référence bibliographique concernant l'étude des défauts dans le dioxyde d'étain en rapport avec la pression de vapeur d'eau.

C'est pourquoi, nous allons porter une attention particulière à l'étude des lois de pression sur le dioxyde d'étain, essentiellement sous oxygène et/ou vapeur d'eau. Ceci a pour but de clarifier l'ensemble des travaux présentés ici, en présentant un travail où les pressions de gaz sont contrôlées de manière la plus rigoureuse possible.

IV. Etude des états de surface du dioxyde d'étain et de sa réactivité

IV.1. Etude des états de surface et des espèces adsorbées

Le dioxyde d'étain présente une structure cristalline de type tétragonal rutile. Les espèces adsorbées sous forme d'anions ou de cations peuvent être de différents types, selon la face cristalline considérée et leur position dans le plan. Comme dans le cas d'autres oxydes métalliques, ce type de structure conduit à de fortes variations des sites d'adsorption, en particulier pour l'oxygène et la vapeur d'eau. Ces espèces sont à la base de la très grande réactivité de ces oxydes métalliques.

IV.1.1. Etude des espèces hydroxylées présentes à la surface du dioxyde d'étain

La vapeur s'adsorbe à la surface soit sous forme moléculaire, soit sous forme dissociée. Sous forme moléculaire, la vapeur d'eau est physisorbée sur des cations métalliques. Que ce soit pour l'oxyde de titane ou l'oxyde de zinc ou le dioxyde d'étain, cette espèce physisorbée désorbe de la surface à des températures inférieures à 100°C (EGASHIRA 1978, MORISHIGE 1980, EGASHIRA 1981 et YAMAZOE 1979 et MORISHIGE 1980 bis).

Les molécules de vapeur d'eau peuvent aussi être chimisorbées à la surface du matériau. EGASHIRA (1981) a ainsi mis en évidence, au total, 6 espèces différentes présentes sur la surface (figure I.16.), qui désorbent à 80°C, 160°C, 260°C, 445°C, 490°C, 620°C. YAMAZOE (1979) et MORISHIGE (1980 bis) ont mis en évidence deux espèces hydroxylées qui donnent lieu à deux pics de thermodésorption à 100°C et 400°C, et 240°C et 300°C, respectivement.

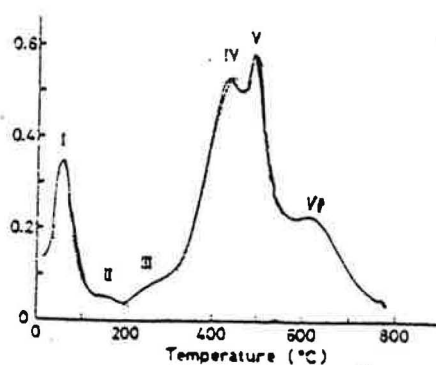


Figure I.16. : thermogramme des espèces hydroxylées présentes à la surface du dioxyde d'étain (d'après EGASHIRA, 1981).

Les résultats de MORISHIGE ne sont pas cohérents avec ceux obtenus par YAMAZOE et EGASHIRA, particulièrement pour l'espèce qui désorbe à 300°C.

Le pic de thermodésorption à 160°C est attribué à des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène entre elles, donnant lieu à des interactions assez fortes. Les espèces qui désorbent à 250°C, 445°C, 490°C et 620°C sont attribuées à des espèces hydroxylées de surface, résultant d'une adsorption dissociative de la vapeur d'eau. Une étude par infrarouge (THORNTON 1975) indique aussi que plusieurs énergies ou modes de liaison coexistent pour les espèces hydroxylées. En effet, le spectre infrarouge (figure I.17.) présente une bande large due aux OH entre 3600 et 2000 cm^{-1} . La bande d'adsorption à 1620 cm^{-1} , qui n'apparaît pas sur la figure I.17., est attribuée à de la vapeur d'eau adsorbée sous forme moléculaire. Ces différents modes de liaisons peuvent être dus aux adsorption sur les différents plans cristallins présents à la surface (EGASHIRA 1981), par exemple sur les faces (110) et (100) qui constituent des plans de clivage préférentiels.

Les espèces hydroxylées qui s'adsorbent à la surface du dioxyde d'étain peuvent être modifiées par le prétraitement gazeux subit par l'échantillon (PIJOLAT 1986), et notamment par un traitement à l'oxyde de soufre, ou par la pression de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère gazeuse. Ainsi, un échantillon prétraité sous O_2 présente les six pics de thermodésorption des espèces hydroxylées obtenus par EGASHIRA. Par contre, un échantillon prétraité dans les mêmes conditions sous hélium présente seulement des espèces hydroxylées qui désorbent à 80°C et 445°C. Ce fait serait dû à une modification de la surface au cours du prétraitement résultant en la disparition de certains sites d'adsorption. Cette disparition est provoquée par un changement structural du cation métallique (hybridation sp_3 qui se détériore avec le traitement sous hélium).

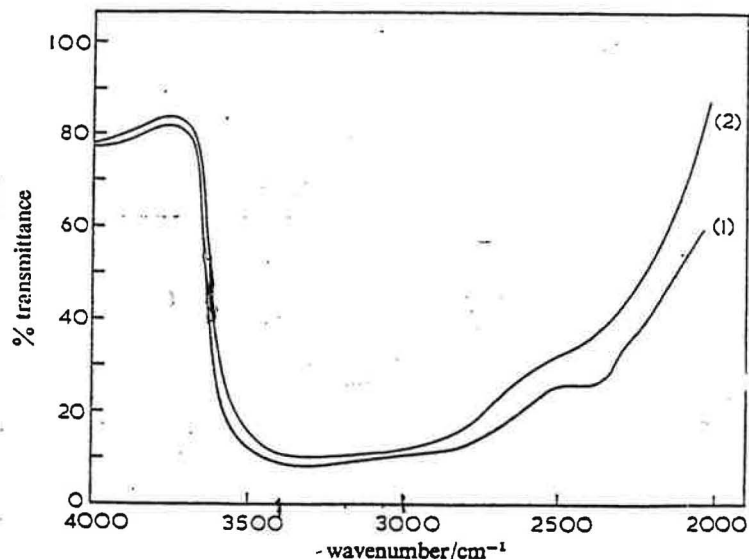


Figure I.17. : spectre infrarouge des espèces hydroxylées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain (d'après THORNTON, 1975).

La quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère gazeuse induit des modifications du spectre de thermodésorption de l'eau (EGASHIRA 1981). Lorsque l'échantillon est prétraité sous oxygène, le pic à 620°C apparaît le premier, puis le pic à 490°C, et ainsi de suite, jusqu'à retrouver les six pics de thermodésorption au fur et à mesure de l'augmentation de la pression de vapeur d'eau (figure I.18.). Les pics à haute température atteignent rapidement leurs maximums d'intensité avec l'augmentation de pression et traduisent une adsorption monocouche de la vapeur d'eau (phénomène de saturation).

De plus, YAMAZOE a aussi montré que les OH qui désorbent à 400°C avaient une forte influence sur la variation de conductivité électrique avec la température (figure I.19.).

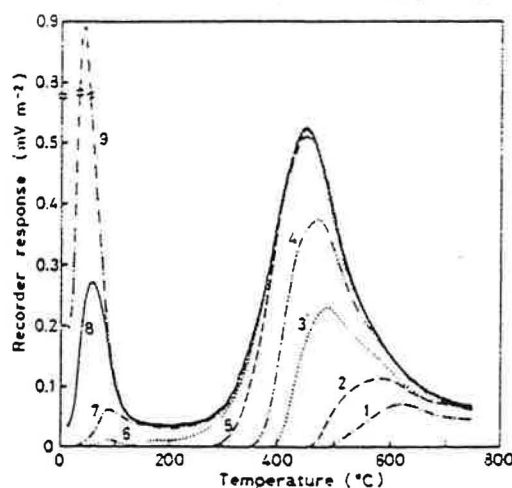


Figure I.18. : thermogramme des espèces hydroxylées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain en fonction de la pression de vapeur d'eau (d'après EGASHIRA, 1981). La pression de vapeur d'eau augmente la mesure de 1 à 9.

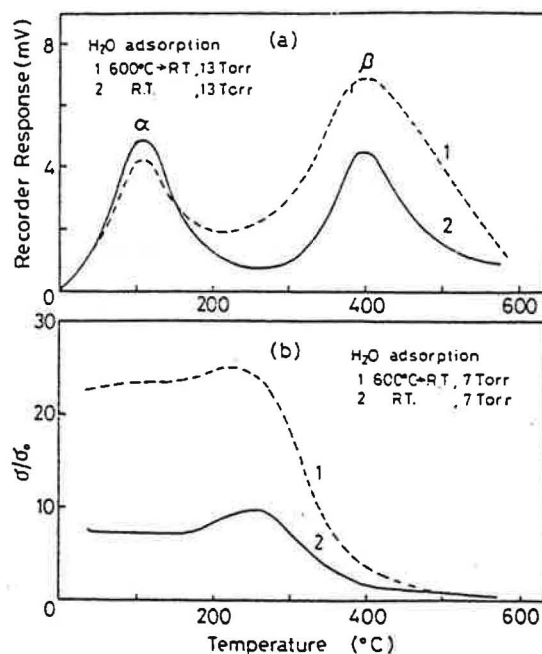


Figure I.19. : thermogramme des espèces hydroxylées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain (a) en relation avec la conductivité électrique (b) (d'après YAMAZOE, 1979).

IV.1.2. Etude des espèces oxygénées

Selon le prétraitement gazeux subi par l'échantillon de dioxyde d'étain, le spectre de thermodésorption de l'oxygène est modifié. Il en est de même si la pression d'oxygène varie.

EGASHIRA a mis en évidence une espèce oxygénée qui désorbe vers 620°C. YAMAZOE a mis en évidence quatre espèces oxygénées qui désorbent à 80°C (α_1), 150°C (α_2), 500°C (β), au-delà de 600°C (γ), qui sont liées à la pression d'oxygène et à la température à laquelle se fait l'adsorption (figure I.20.).

Les pics α_1 et α_2 sont attribués à des espèces O_2 et O_2^- respectivement. Le pic β est attribué à O^\cdot ou O^{2-} , et le pic γ est supposé être l'oxygène du réseau cristallin. Les pics β et γ ont une forte influence sur les variations de conductivité électrique. Des résultats semblables (IWAMOTO, 1976) ont été obtenus sur d'autres oxydes métalliques.

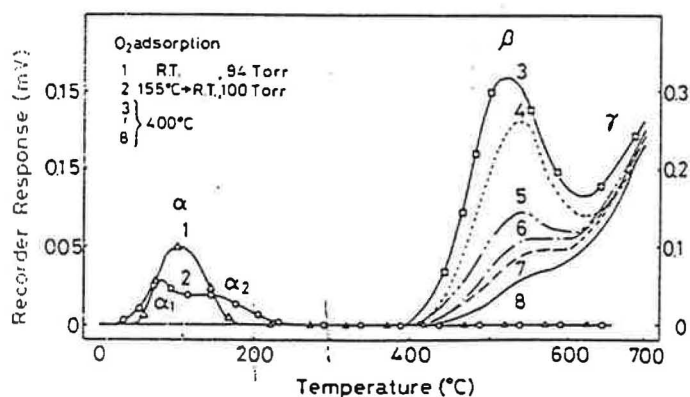


Figure I.20. : thermogramme des espèces oxygénées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain (d'après YAMAZOE, 1979). La pression d'oxygène augmente la mesure de 3 à 8.

Il faut toutefois noter que, étant donné les conditions de température et pression nécessaires à la dissociation du dioxyde d'étain (voire annexe), il semble peu probable que le pic γ obtenu par YAMAZOE soit dû à l'oxygène du réseau.

Le spectre de thermodésorption de l'oxygène évolue ainsi avec la pression de vapeur d'eau (EGASHIRA, 1981) : l'intensité de la réponse augmente et la température du pic se déplace vers de plus hautes températures. Les sites d'adsorption des espèces hydroxylées et oxygénées à 620°C semblent par conséquent être liés l'un à l'autre.

IV.1.3. Evolution des espèces adsorbées en surface avec le temps

Au cours du temps, il a été observé que la résistance d'un capteur diminue. MATSUURA (1990) a étudié des capteurs utilisés pendant 2 jours ou 90 jours, en observant les variations des propriétés électriques et des spectres de thermodésorption de la masse 18 et de la masse 32 (espèces hydroxylées et oxygénées).

Pour un capteur vieilli, le début de la thermodésorption des espèces oxygénées est déplacé de 400°C à 500°C, et la quantité d'hydroxyles qui désorbent à des températures de 300°C à 500°C diminue.

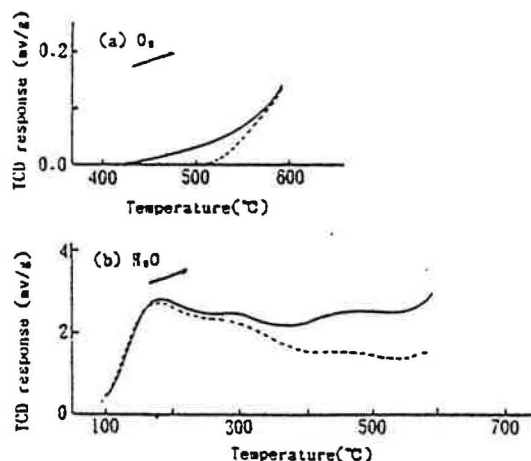


Figure I.21. : évolution du thermogramme des espèces oxygénées et hydroxylées adsorbées à la surface du dioxyde d'étain en fonction du temps : — capteurs juste frittés ; --- capteurs ayant déjà servi (d'après MATSUURA, 1990).

La diminution de la résistance avec le temps semble donc être due à la diminution de la quantité d'oxygène adsorbée. Il est important de noter que cette évolution n'est pas due, dans ce cas, à une évolution de la taille des grains, cette dernière étant quasiment constante au cours de cette étude. D'ailleurs, ce fait a aussi été observé par NOVEL (1991) dans le même domaine de température traité par MATSUURA.

IV.1.4. Conclusions

Les études des espèces adsorbées à la surface du dioxyde d'étain ont permis de mettre en évidence plusieurs espèces hydroxylées et oxygénées, dont la concentration varient avec le temps et avec la pression partielle d'oxygène ou de vapeur d'eau :

- six espèces hydroxylées qui désorbent à 80°C, 160°C, 260°C, 445°C, 490°C, 620°C.
- Quatre espèces oxygénées qui désorbent à 80°C (α_1), 150°C (α_2), 500°C (β), au-delà de 600°C (γ).

De même que pour les études concernant les variations de la conductance avec les pressions partielles d'oxygène, les résultats sont parfois différents d'un auteur à l'autre. De plus, les explications proposées ne sont pas toujours très précises. De nouveau, ceci traduit la

complexité des phénomènes intervenant à la surface du dioxyde d'étain, ainsi que la difficulté à entreprendre une étude rigoureuse des espèces adsorbées en surface.

Nous tenterons donc de déterminer le plus précisément possible les espèces hydroxylées et oxygénées présentes à la surface du matériau, à l'aide d'une procédure expérimentale rigoureuse. Nous chercherons à affiner les travaux présentés ici, en tenant compte de la microstructure du matériau, c'est-à-dire de sa température de recuit essentiellement. Les études décrites ici nous conduisent à prendre en compte d'autres paramètres, tels que le vieillissement des échantillons ou l'atmosphère gazeuse environnante.

IV.2. Réactions du dioxyde d'étain avec la vapeur d'eau

La prise en compte des défauts a été décrite au paragraphe IV de ce chapitre. Nous allons maintenant étudier, après avoir défini les espèces adsorbées en surface, la réactivité de surface de ce matériau vis-à-vis de l'atmosphère gazeuse environnante.

Globalement, les réactions ayant lieu entre le SnO_2 et les gaz environnants sont relativement complexes, et font intervenir des espèces intermédiaires telles que des groupes éthoxydes ou méthyles, ou formates, etc ... pour finalement obtenir essentiellement du CO_2 et de l'eau (HEILAND, 1988). De nombreuses publications traitent de ces mécanismes réactionnels, notamment celles qui ont été faites par HEILAND (1988), KOHL (1989), WILLIAMS (1985) ... Le schéma présenté sur la figure I.22. illustre bien toute la complexité des réactions mises en jeu.

Notre but ici n'est pas de détailler toutes ces réactions mais de nous intéresser à leur éventuelle influence sur la conductance par l'intermédiaire des défauts du SnO_2 .

Tout au long de cette étude bibliographique sur la réactivité du dioxyde d'étain, nous avons fait le constat suivant : les réactions chimiques présentées ne sont pas toujours équilibrées, ni en ce qui concerne la conservation des charges et des sites, ni en ce qui concerne la conservation des atomes. Toutefois, ces réactions seront présentées telles qu'elles ont été écrites par les différents auteurs, afin de respecter les aspects que chacun a souhaité souligner. De plus, les notations employées sont souvent propres à chacun et rarement détaillées.

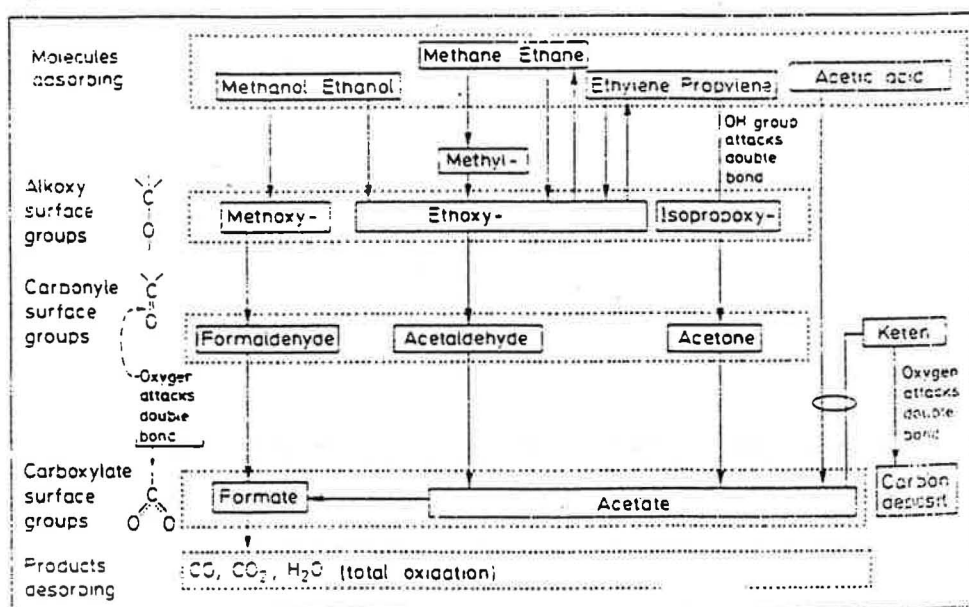
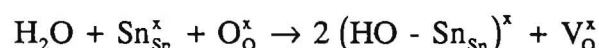
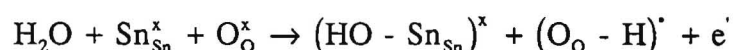


Figure I.22. : schéma des réactions intervenant à la surface du dioxyde d'étain (d'après KOHL, 1989).

IV.2.1. Réactions du dioxyde d'étain avec la vapeur d'eau

Le rôle de la vapeur d'eau, ainsi que sa compréhension sont essentiels pour aborder, par la suite, les mécanismes de réaction possibles entre les gaz et le dioxyde d'étain. L'adsorption de l'eau sur un oxyde métallique provoque des modifications de ses propriétés électriques (RETI, 1994) sur l'oxyde de gallium. Concernant le dioxyde d'étain, il est connu que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère environnante induit une augmentation de la conductance (YAMAZOE, 1979). Il semble toutefois que ce processus d'adsorption soit un processus compliqué. En effet, une étude de l'adsorption de la vapeur d'eau en isotherme indique une discontinuité. C'est-à-dire que l'isotherme d'adsorption présente un net décrochement pour une pression relative d'environ 0,02-0,03 Pa (KITAKA, 1979). Cette anomalie de l'adsorption serait due à l'adsorption sur la face (110) du dioxyde d'étain.

Une proposition d'interaction de l'eau avec ce matériau est présentée par HEILAND (1988) : l'eau réagit avec un atome d'étain du réseau et un oxygène du réseau pour donner une espèce hydroxylée et une espèce oxygénée. Une autre voie possible conduit à la création d'une lacune d'oxygène :



Les espèces hydroxylées ont été mises en évidence, notamment par des études de thermodésorption. Quoiqu'il en soit, il existe peu de bibliographies présentant, sous forme de réactions quasichimiques, les interactions existant entre la vapeur d'eau et le dioxyde d'étain.

GIBER, qui a étudié l'adsorption de l'eau sur $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et $n\text{-SrTiO}_3$, propose plusieurs mécanismes de réactions entre l'eau et un oxyde métallique :

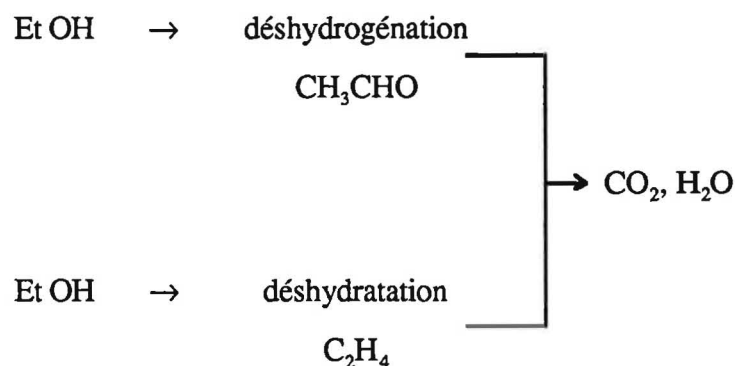


Ces diverses réactions sont reliées à un suivi expérimental de la conductance en fonction du temps, après introduction de la vapeur d'eau. La réaction (1) est accompagnée par une augmentation de conductance, puis d'une diminution expliquée selon la réaction (2), ainsi que par (3) et (4). Les réactions (5) et (6) correspondent à la désorption de la vapeur d'eau, lorsque l'oxyde métallique est environné par de l'air synthétique ne contenant pas d'eau.

Notons que toutes ces réactions ne sont pas forcément équilibrées, notamment du point de vue des charges. Il faut aussi souligner la complexité de cet ensemble de réaction.

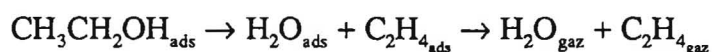
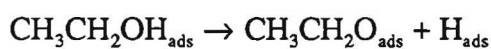
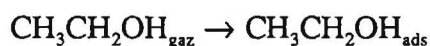
IV.2.2. Réactions du dioxyde d'étain avec l'éthanol

En catalyse, il est connu que l'éthanol peut être oxydé selon deux voies différentes :



Une étude par thermodésorption, rapportée par HEILAND (1988) et KOHL (1989) met en évidence des espèces intermédiaires telles que l'acétaldéhyde ou l'éthylène, après exposition du SnO_2 à des vapeurs d'éthanol.

Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



Des mesures de conductance à différentes températures, obtenues soit sous éthanol, soit sous acétaldéhyde, mettent en évidence que les variations de conductance observées sont reliées soit à la désorption de l'éthylène, soit à la désorption de l'acétaldéhyde.

Néanmoins, ces réactions, telles qu'elles sont écrites par les auteurs ne font pas intervenir de transfert électronique apparent entre le dioxyde d'étain et l'éthanol.

IV.2.3. Réactions du dioxyde d'étain avec le CO

Les relations entre les variations de conductance sous CO et entre la concentration en CO (avec éventuellement d'autres gaz, tels que H_2O) ont été assez largement étudiées. L'un des

faits principaux et vérifié par tous les auteurs est que l'eau modifie la détection du monoxyde de carbone par le dioxyde d'étain. Ainsi, il est communément admis que la présence de vapeur d'eau induit une augmentation de la conductance électrique du SnO_2 ou de la fonction de travail $\Delta\phi$ (IONESCU 1992, SCHIERBAUM 1991). De même, l'augmentation de la pression de CO provoque une augmentation de la conductance électrique du matériau, ainsi que de la fonction de travail. TAMAKI (1989) étudie la coadsorption de CO et H_2O par thermodésorption. Il constate que la présence de vapeur d'eau provoque une diminution de la quantité de CO_2 qui désorbe. Il observe aussi une diminution du taux de conversion de CO sur SnO_2 en CO_2 lorsque l'atmosphère gazeuse contient de la vapeur d'eau (mesurée à plusieurs températures).

A travers la littérature, divers mécanismes sont proposés, généralement en étudiant l'influence de la pression de CO sur la résistance électrique du SnO_2 ou sur la vitesse de réaction. FULLER (1973) étudie à diverses températures, l'influence de la concentration de CO sur la vitesse de réaction (dégagement de CO_2). Il propose le schéma réactionnel suivant :



Par hypothèse, la réaction (8) est irréversible, et la réaction (9) est très rapide. On obtient ainsi l'équation suivante pour la vitesse de réaction :

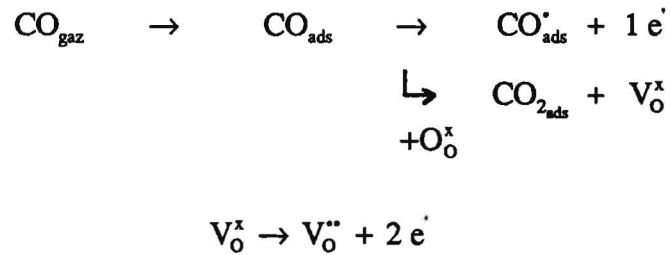
$$V = \frac{A P_{\text{CO}}}{1 + B P_{\text{CO}}}$$

$$A = k^1 k_1$$

$$B = k_1/k_2$$

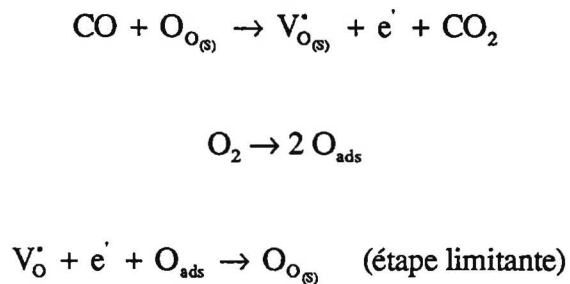
k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions (7) et (8), k^1 est une constante tenant compte des sites (O Sn O). Ce modèle explique bien les variations obtenues avec la pression de CO mais ne tient pas compte de l'influence de la pression d'oxygène.

GIBER (1994) propose un mécanisme très simple :

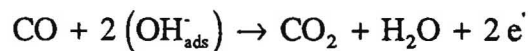


Il permet d'expliquer l'augmentation de la conductance, le CO_{gaz} cédant un électron au matériau. Dans ce cas, le CO_2 reste adsorbé sur le SnO_2 .

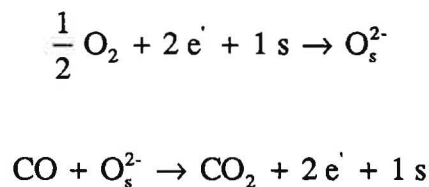
Par contre, WILLIAMS (1985) propose un mécanisme qui a été développé pour l'oxyde de zinc, où la vitesse dépend de P_{CO} et P_{O_2} ((s) en indice indique que l'espèce est en surface) :

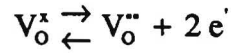
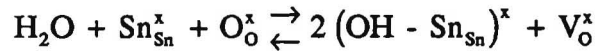


La réaction avec les hydroxyles de surface peut aussi avoir lieu et s'écrit :



Quant à BARSAN, il propose un mécanisme en deux étapes, où le CO réagit avec un oxygène adsorbé en surface et faisant intervenir des sites de surface :



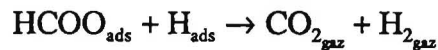
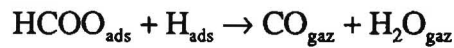
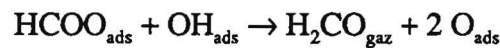
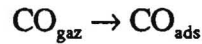


Il obtient, pour la conductance, en utilisant une règle particulière de conservation des électrons, et tenant compte aussi de l'adsorption de l'eau et de l'ionisation des lacunes, la relation suivante :

$$G^2 \propto \frac{a P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} + b}{c P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

qui tient compte de l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène.

KOHL (1989) est le seul à proposer un mécanisme où le CO réagit directement avec les hydroxyles de surface :

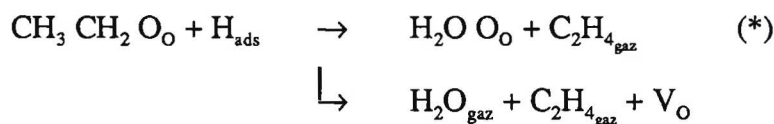


Ce mécanisme est appliqué à un monocristal, mais peut aussi avoir lieu sur un échantillon polycristallin placé en atmosphère humide.

LANTTO (1987) à travers une étude dont le but initial était l'étude des espèces oxygénées O^\cdot et O_2^- à la surface du dioxyde d'étain, met en évidence que la vitesse de réaction du CO avec O^\cdot , mesurée à 125°C, est beaucoup plus grande que la vitesse de réaction du CO

Ces diverses applications mettent en évidence le fait que les réactions ayant lieu entre le monoxyde de carbone et le dioxyde d'étain constituent un ensemble de phénomènes complexes. Il ne semble pas possible, à l'heure actuelle, de trouver une interprétation simple traduisant les observations expérimentales.

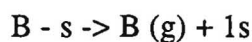
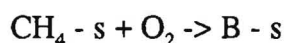
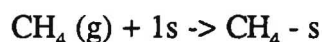
Contrairement au CO, la bibliographie ayant trait au méthane en tant que gaz à détecter, est moins conséquente, en ce qui concerne les mécanismes réactionnels possibles. L'influence de l'eau est quasiment nulle sur la réponse électrique du SnO₂ mesurée sous méthane.

$$\text{CH}_{4_{\text{gaz}}} \rightarrow \text{CH}_{3_{\text{ads}}} + \text{H}_{\text{ads}} \quad (*)$$


Le mécanisme proposé par GIBER (1994) utilise les réactions citées avec (*).

Elles ne sont pas reliées à des variations de conductance électrique.

VINCENT (1992) a proposé un mécanisme d'interaction du dioxyde d'étain avec le méthane plus simple que le précédent. Ce mécanisme est relié à des variations de conductance en isotherme et permet une bonne corrélation des points expérimentaux avec le modèle proposé. L'enchaînement réactionnel est le suivant :



B : produits de décomposition CO_2 et H_2O

IV.2.5. Conclusions

L'observation des divers schémas réactionnels proposés dans la littérature souligne toute la complexité et la difficulté à étudier les interactions ayant lieu entre le dioxyde d'étain et les gaz. Cela est encore accentué par le fait que chacun utilise la notation qui lui convient, et sans toujours tenir compte de l'équilibre entre la partie de droite et la partie de gauche des diverses réactions écrites (conservation des charges, des atomes, des sites). Le but de cette étude était non pas d'être exhaustif mais de souligner la complexité des mécanismes réactionnels.

Notre objectif sera donc, à travers une étude sur les variations de l'activité catalytique (Chapitre IV) du SnO_2 , mesurées en descente de température, et pour différents gaz, de décrire les réactions ayant lieu à la surface de ce matériau. Nous souhaitons corréler les variations des propriétés électriques aux variations de l'activité catalytique.

CHAPITRE II

Caractérisation physico-chimique et caractérisation électrique du dioxyde d'étain

A travers l'étude bibliographique, nous avons pu constater que la microstructure a une influence sur les propriétés électriques des échantillons de SnO_2 . De plus, les conditions de recuit ont une influence notable sur la microstructure, et en particulier sur la taille des grains. Ainsi, l'objet de ce chapitre est l'étude de l'influence de la température de recuit sur la microstructure et la conductance électrique du SnO_2 . Nous tenterons notamment de définir l'influence de la taille des grains sur les propriétés électriques du matériau.

La première étape de cette étude consiste à définir l'évolution de la texture et de la morphologie des échantillons en fonction de la température de recuit. Puis, nous étudierons l'évolution de la conductance électrique sous diverses atmosphères gazeuses en liaison avec les conditions de recuit des échantillons et donc de leurs morphologies.

I. Mode d'élaboration des échantillons

Dans cette partie, l'élaboration des échantillons utilisés au cours de cette thèse est décrite. L'ensemble des procédures est résumé dans la figure II.1. Dans les chapitres suivants, les deux modes de compression seront utilisés, sauf en ce qui concerne la thermodésorption, la catalyse et les lois de pression (compression isostatique seulement).

Deux poudres de dioxyde d'étain ont été utilisées au cours de ce travail. L'une provient de la société Prolabo, sa pureté est de 99 %. L'autre provient de la société High Tech Company (H.T.C.), sa pureté est de 99,99 %. Ces deux produits sont obtenus à partir de SnCl_2 . VINCENT, au cours de sa thèse, a étudié des poudres de SnO_2 d'origines diverses. Toutes ont donné des spectres de rayons X identiques, et des conductances électriques mesurées en isotherme sous air très semblables.

Cette poudre est d'abord mise en forme, soit sous forme de bloc par compression isostatique ($P = 4 \text{ MPa}$, avec de l'eau pour lier les grains qui sont très fins), soit sous forme de pastille ($P = 2 \text{ t/cm}^2$). Les blocs sont recuits pendant 7 h à 600°C , avec une rampe de température de 1°C/min , de manière à leur octroyer une tenue mécanique suffisante pour la découpe de plaques par scie diamantée. Les échantillons utilisés par la suite sont découpés dans

les plaques ainsi obtenues. Les pastilles, comme les plaques, peuvent ensuite être recuites à diverses températures comprises entre 600°C et 1200°C, avec une rampe de température de 5°C/min et un palier de 1 h. Il n'y a pas de retrait observé.

Lorsque les échantillons obtenus sont employés pour des mesures de propriétés électriques, une couche mince d'or est déposée par évaporation sous vide (effet joule, filament chauffant) à la surface de ces échantillons. Son épaisseur est de 4000 Å. Un traitement thermique à 550°C pendant 30 minutes permet de consolider la couche mince d'or (figure II.1.).

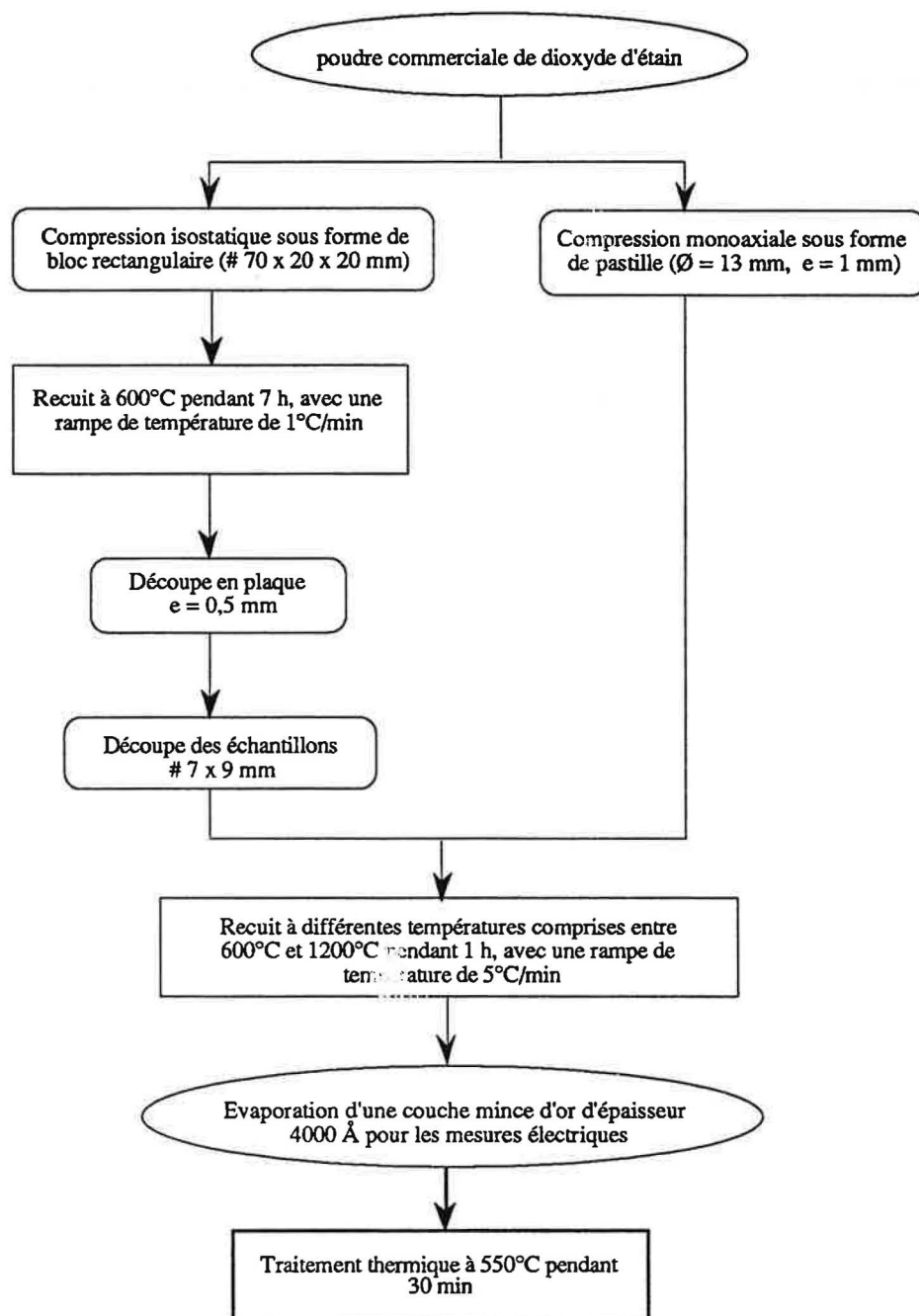


Figure II.1. : procédure de préparation des échantillons.

II. Caractérisation de la texture et de la morphologie des échantillons de SnO_2

La texture d'un solide caractérise l'organisation des espaces vides. Elle donne des informations sur la nature, la forme, les dimensions et la distribution de ces discontinuités. La surface d'un matériau présente aussi des hétérogénéités au niveau physique ou chimique, car cette surface n'est pas lisse. Au sein d'un matériau poreux, il faut aussi tenir compte de sa porosité (dont dépend la surface spécifique), qui peut être inter ou intragranulaire.

La morphologie est l'étude de la taille des grains et de leur distribution.

II.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Le principe de cette mesure consiste à estimer la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche à la surface de l'échantillon. Pour cela, on étudie l'adsorption physique d'un gaz, à très basse température.

Cette méthode permet d'étudier des surfaces spécifiques comprises entre $\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$ quelques centaines de m^2/g . Pour les petites surfaces spécifiques, le gaz utilisé préférentiellement sera le krypton au lieu de l'azote, habituellement utilisé. En effet, le krypton a une pression de vapeur saturante plus faible que celle de l'azote, et les valeurs de surface spécifique ainsi obtenues sont plus justes. Cela permet de rester dans le domaine de validité de l'équation BET ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

Les mesures sont effectuées sur plusieurs types d'échantillons. Tout d'abord, les deux procédures de compaction ont été comparées : monoaxiale et isostatique. Les expérimentations sont conduites sur un appareil Sorptomatic Series 1800 (Carlo Erba Strumentazione). Ces échantillons sont ensuite recuits à 600°C ou 1200°C , selon la procédure opératoire précédemment décrite. Préalablement à toute mesure, les échantillons de dioxyde d'étain sont dégazés à 150°C sous vide dynamique pendant 1 h. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.1. suivant et sont en accord avec ceux obtenus par VINCENT (1991). Ils sont obtenus avec l'appareil Sorptomatic.

Température de recuit (°C)	Compression monoaxiale	Compression isostatique
600	7,5 m ² /g 7 m ² /g	5,2 m ² /g
1200	1,0 m ² /g* 1 m ² /g**	1,2 m ² /g - 0,8 m ² /g* - 0,6 m ² /g*

(*) : mesures effectuées au krypton

(**) : mesures obtenues par VINCENT.

Tableau II.1. : valeurs de surface spécifique obtenues sur des échantillons mis en forme par pressage monoaxial.

Les deux types de dioxyde d'étain ont été étudiés. L'un est fabriqué par Prolabo, l'autre par H.T.C. Les températures de recuit sont comprises entre 600°C et 1200°C. Les mesures sont conduites sur un ASAP 2000 (Micromeritics) et sont regroupées dans la figure II.2. Il est important de souligner l'accord entre les deux séries d'expérimentations. Plus la température de recuit augmente, et plus la surface spécifique diminue. Ces résultats sont représentatifs des valeurs obtenues pour les échantillons.

Sur des poudres non recuites, la surface spécifique est d'environ 9-10 m²/g.

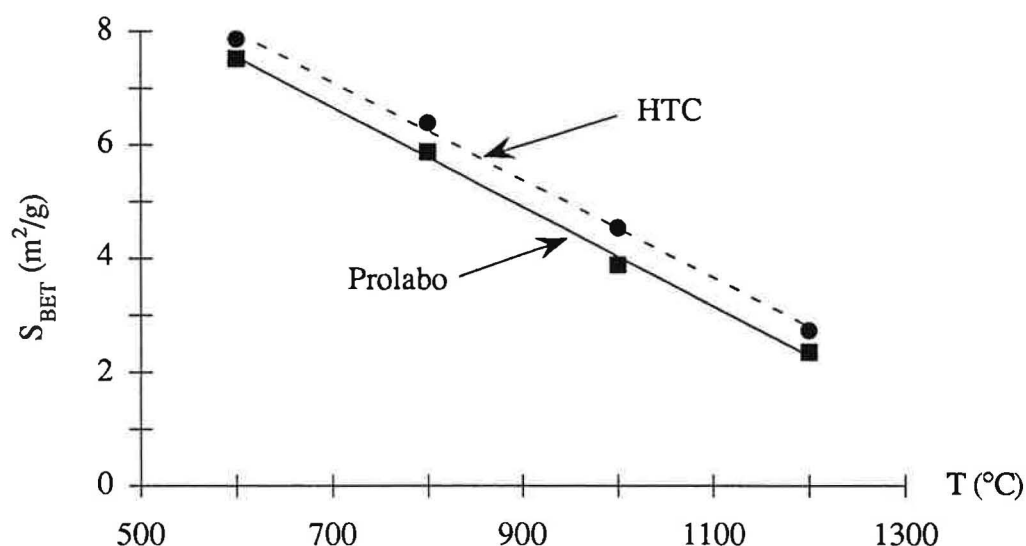


Figure II.2. : évolution de la surface spécifique des échantillons obtenus par pressage isostatique (H.T.C. ou Prolabo) avec la température de recuit.

II.2. Etude de la porosité des échantillons

II.2.1. Pycnométrie à hélium

Cette technique permet de mesurer la densité apparente d'un solide. L'hélium pénètre dans tous les pores, jusqu'à des pores ayant un diamètre de quelques angströms. En comparant la densité apparente obtenue par voie expérimentale et la densité théorique, il est possible de caractériser l'existence ou non de porosité fermée. On appelle un pore fermé un pore dont les accès sont inaccessibles à la pénétration des gaz. La densité expérimentale est obtenue en mesurant le volume de l'échantillon après que l'hélium ait pénétré dans les pores. Cette valeur est donnée par la différence entre le volume du gaz nécessaire pour remplir la cellule de mesure vide et le volume nécessaire pour remplir la cellule en présence de l'échantillon étudié, à une pression donnée.

Les échantillons de dioxyde d'étain étudiés sont recuits à des températures comprises entre 600°C et 1200°C. Ils ne contiennent pas de porosité fermée, la densité expérimentale obtenue étant de 7,2 en moyenne. La densité théorique du SnO_2 est donnée égale à 6,9 ou 7,0. Les valeurs expérimentales et théoriques sont identiques, ceci montrant que toute la porosité du dioxyde d'étain est ouverte.

II.2.2. Porosimétrie à mercure

Cette méthode de mesure donne accès à la porosité ouverte. Le principe de cette mesure consiste à déterminer le volume de liquide non mouillant qui pénètre à l'intérieur des pores du solide, sous l'action d'une pression P . La taille du pore qui se remplit est fonction de la pression appliquée. Cette méthode permet de révéler des pores dont la taille est comprise entre 3,7 et 7500 nm, pour des pressions variant de 2000 à 0,1 bar. Par ailleurs, il a été vérifié, par adsorption de gaz (N_2), que ces échantillons ne contiennent pas de microporosité (pore dont le diamètre est inférieur à 2 nm).

Les résultats sont regroupés dans les figures II.3. et II.4.

La surface spécifique, déterminée par cette méthode, est très proche de la surface BET. Pour l'échantillon Prolabo, les surfaces obtenues sont de 6 m²/g et 1,4 m²/g pour les recuits à 600°C et 1200°C respectivement. Pour l'échantillon H.T.C., les surfaces obtenues sont de 6,3 m²/g et 2,3 m²/g respectivement.

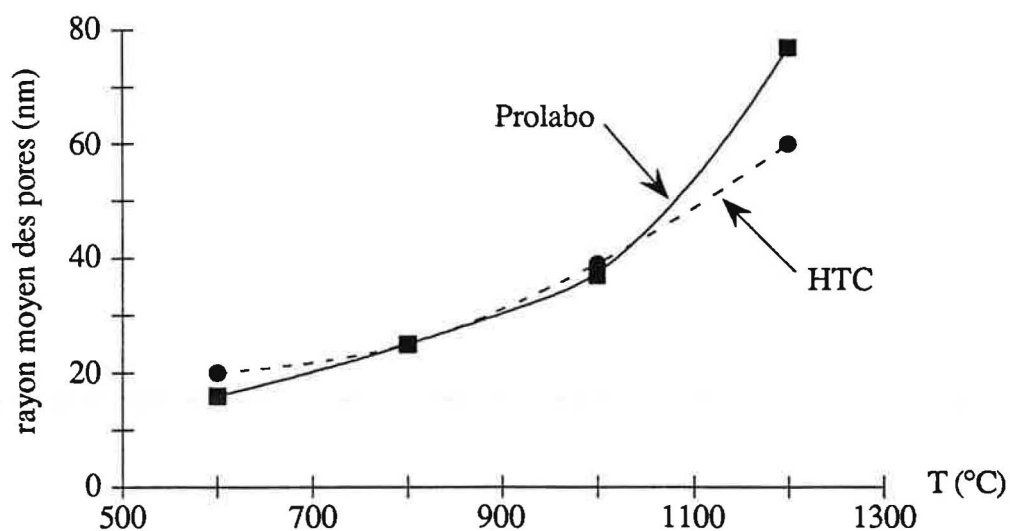


Figure II.3. : évolution du rayon moyen des pores (nm) des échantillons obtenus par pressage isostatique (H.T.C. ou Prolabo) en fonction de la température de recuit.

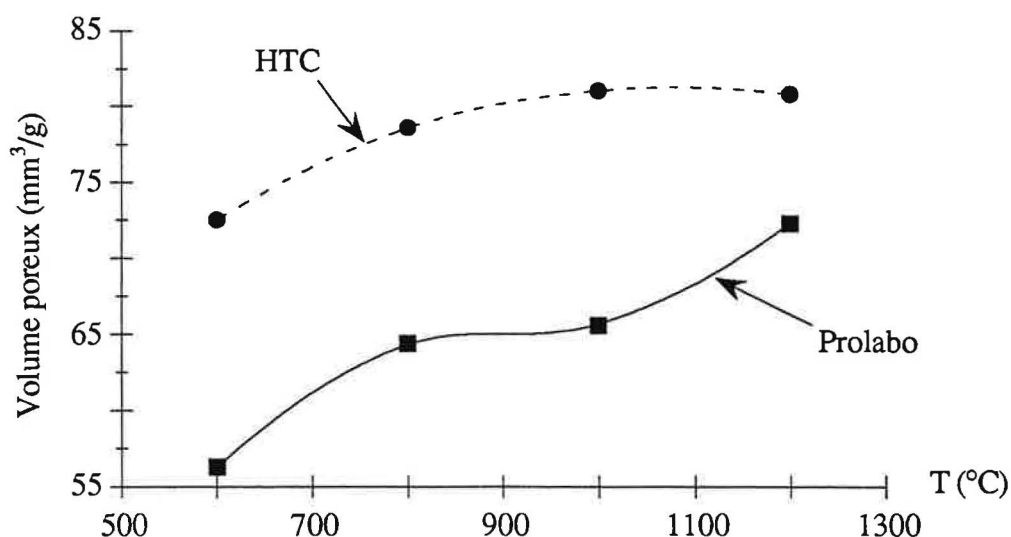


Figure II.4. : évolution du volume poreux des échantillons obtenus par pressage isostatique (H.T.C. ou Prolabo) en fonction de la température de recuit.

En ce qui concerne le rayon des pores, il faut noter que la dispersion de la répartition de la taille des pores est très étroite. En effet, les courbes d'adsorption du mercure sont très abruptes. Ainsi, le rayon moyen des pores est représentatif de la taille des pores dans les échantillons. Il augmente exponentiellement avec la température de recuit.

Le volume poreux varie peu pour les échantillons d'origine H.T.C., alors qu'il augmente significativement pour les échantillons d'origine Prolabo. Comme cela a été décrit au Chapitre I, il est généralement observé que le volume poreux reste à peu près constant au cours du recuit (HINMAN 1977, TORVELA 1985, KIMURA 1989). Cette augmentation de volume poreux peut constituer un artéfact de mesure. En effet, il peut simplement, au cours du frittage, se produire une augmentation du goulot d'étranglement de l'entrée des pores, qui peuvent être en forme d'ancre ou de bouteille.

II.3. Microscopie électronique à balayage et à transmission

La morphologie des échantillons est étudiée par microscopie électronique à balayage et transmission afin d'estimer la taille des grains et leur répartition.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope utilisé est un Jeol JSM 840. En ce qui concerne les échantillons non recuits ou recuits à basse température ($T \leq 800^\circ\text{C}$), aucune évolution de la taille des grains n'est discernable, que ce soit pour du SnO_2 H.T.C. ou Prolabo, obtenus par compression isostatique ou monoaxiale (figure II.5.). Les clichés sont semblables pour l'ensemble des échantillons. Lorsque la température de recuit atteint des valeurs supérieures à 1000°C , le grossissement des grains est nettement visible, comme cela a été précédemment observé par VINCENT. Le diamètre moyen mesuré est d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$ pour une température de recuit de 1300°C , d'après VINCENT. Le rayon moyen des pores observé alors est d'environ 3 nm .

Ces clichés ne permettent pas une étude fine et rigoureuse de la taille des grains car en fait ce sont les agglomérats qui sont observés. C'est pourquoi une étude plus approfondie est réalisée en microscopie électronique à transmission.

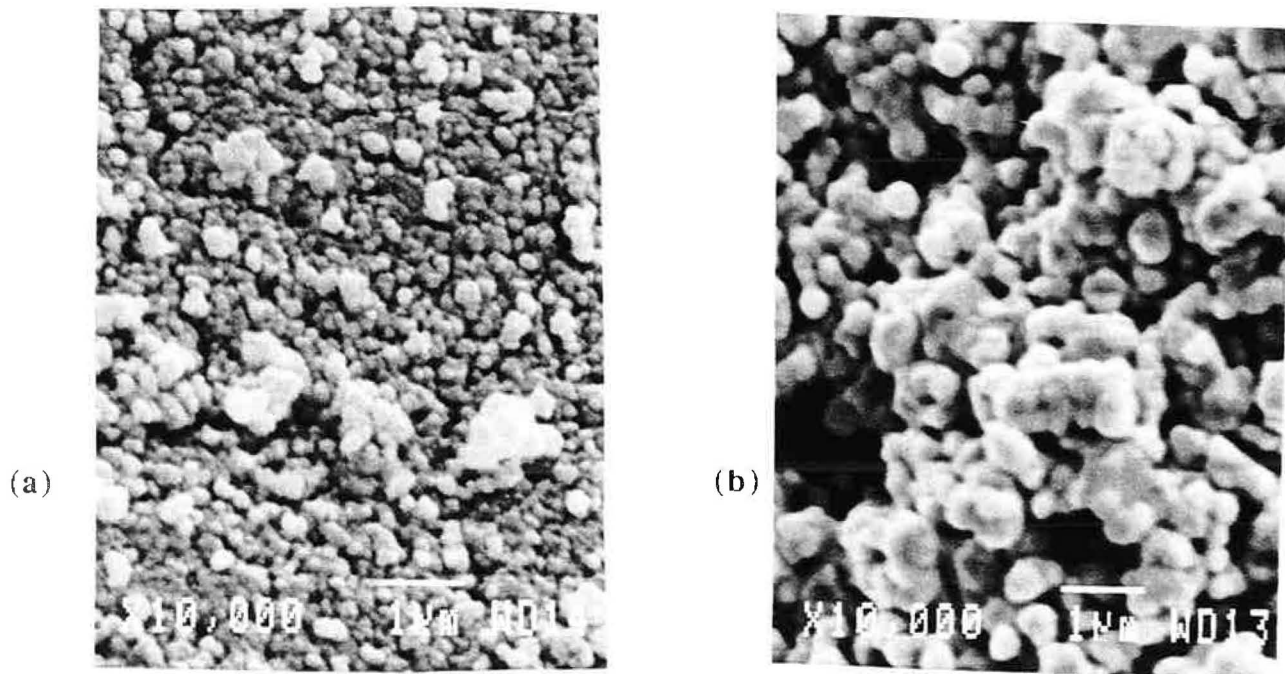


Figure II.5. : photographies obtenues par microscopie électronique à balayage sur des échantillons d'origine H.T.C., pressage isostatique : (a) : recuit à 600°C ; (b) : recuit à 1200°C.

II.3.2. Microscopie électronique à transmission

Les échantillons d'origine H.T.C. et Prolabo ont été étudiés. Ils sont soit recuits sous forme de poudre, soit recuits sous forme compactée. Les échantillons recuits sous forme compactée subissent un léger broyage pour désagglomérer les grains. Les poudres ainsi obtenues sont mises en suspension dans du butanol pour obtenir une solution laiteuse. Après homogénéisation, une goutte de suspension obtenue est prélevée, puis déposée sur une grille carbonée. Le butanol s'évapore à l'air ambiant. La grille carbonée, qui sert de support, est alors introduite dans le microscope. Le microscope utilisé est un Jeol JEM 100C.

Pour chaque type d'échantillon étudié, plusieurs dépôts sont effectués, sur plusieurs grilles carbonées. De plus, pour certains d'entre eux, deux suspensions sont préparées, et il n'a pas été observé de différence entre ces deux suspensions. Les diamètres de grains sont estimés à partir de plusieurs clichés (les figures II.6. et II.7. sont extraites de l'ensemble des clichés et sont présentées comme exemples). Les résultats sont présentés dans le tableau II.2. suivant. Les diamètres de grains sont estimés d'après les négatifs des photos, de manière à ne pas avoir d'erreur ajoutée par le grossissement de la photo. Dans ce tableau, les très gros grains et les très petits grains qui sont présents en très faible quantité ne sont pas pris en compte.

	T (°C)	cru	600	800	1000	1200
	d (nm)					
Poudre H.T.C.	petits grains	20	30	35	35	45
	gros grains	170	220	220	220	240
	grains moyens	40	75	80	100	110
Poudre Prolabo	petits grains	< 15	< 15	15	40	60
	gros grains	150	150	150	240	240
	grains moyens	40	50	55	100	150

Tableau II.2. : évolution de la taille des grains estimée d'après les clichés obtenus par microscopie à transmission.

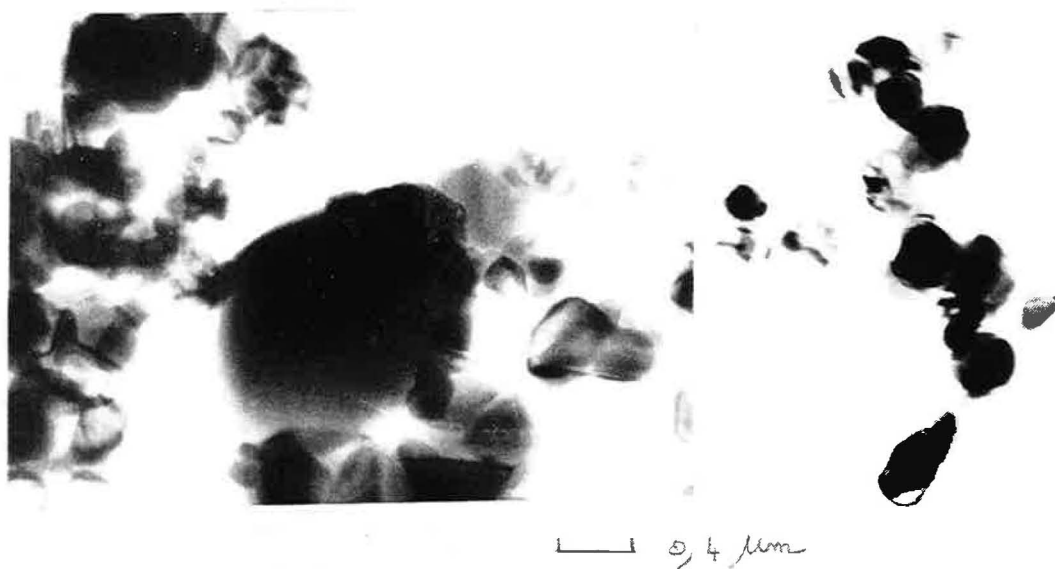
Le phénomène est souligné par l'étude des figures de diffraction obtenues en microscopie électronique à transmission (figure II.10.). En effet, les figures de diffraction des échantillons recuits à 600°C ou à 1000°C sont constituées de multiples points lumineux, constituant des cercles. Ce phénomène est caractéristique de la présence de plusieurs cristaux de taille de quelques dizaines de nanomètres. Par contre, la figure de diffraction associée à l'échantillon recuit à 1200°C, présente, pour certains cristaux, un aspect géométrique très marqué, comme cela est présenté ici. Elle traduit la présence de 2 ou 3 cristaux monocristallins.

De nouveau, il est nécessaire de souligner la similarité des évolutions de taille de grains pour les échantillons d'origine H.T.C. ou Prolabo. Par contre, lorsque les échantillons sont recuits à 600°C ou crus, la distribution de taille de grains des échantillons Prolabo est plus large que celle des échantillons H.T.C. Effectivement, la poudre Prolabo contient un certain nombre de très petits grains. Au fur et à mesure du procédé de frittage, les petits grains sont consommés. La distribution de taille de grain est de plus en plus centrée autour de la taille moyenne des grains, ce qui signifie que les grains de petites tailles sont présents en plus petit nombre. Au cours de ce processus, il y a donc création d'une zone commune à deux grains par transfert de matière, jusqu'à obtenir de véritables joints de grains dans l'échantillon recuit à 1200°C.

(a) 600°C



(b) 1000°C



(c) 1200°C

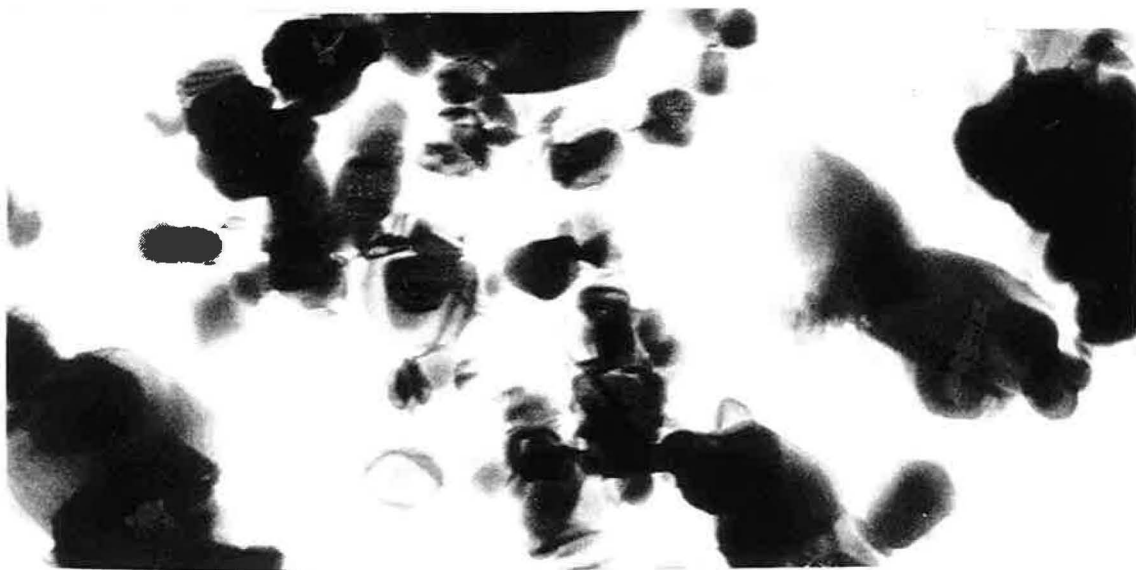
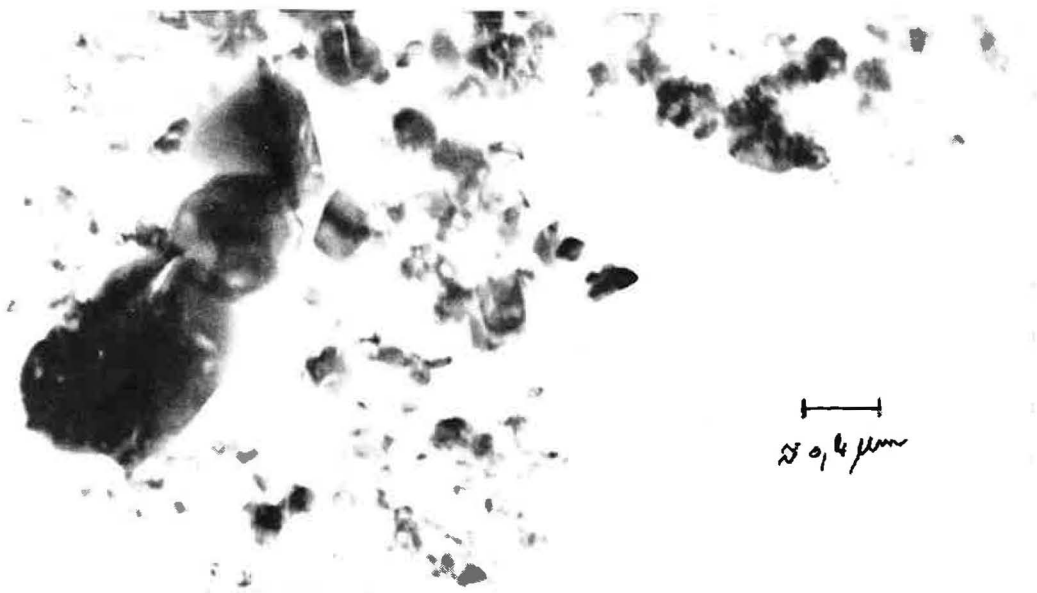
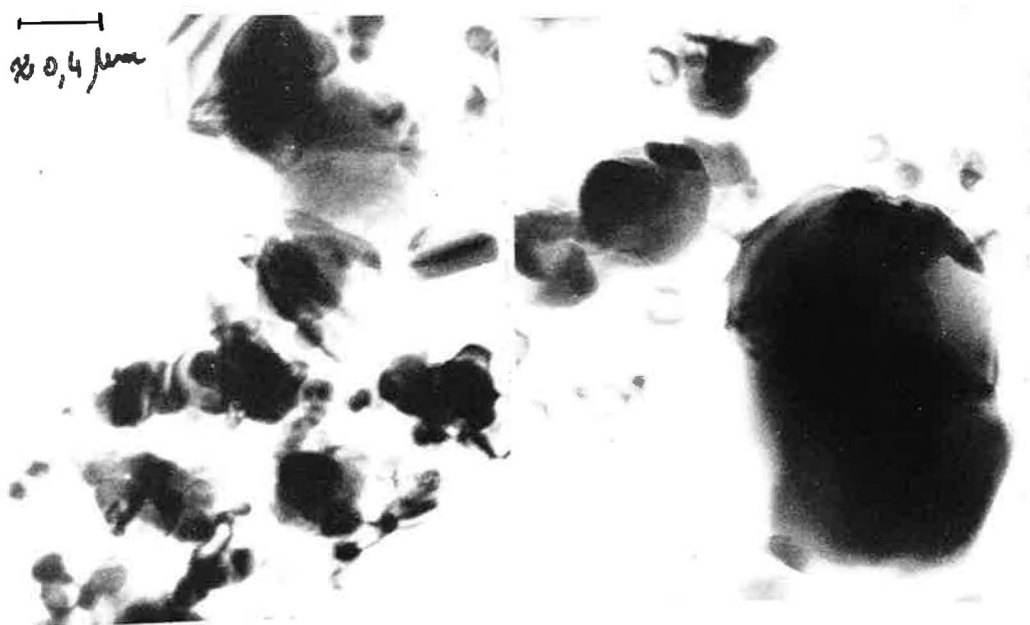


Figure II.6. : clichés du microscope à transmission des échantillons H.T.C. recuits à 600°C, 1000°C et 1200°C.

(a) 600°C



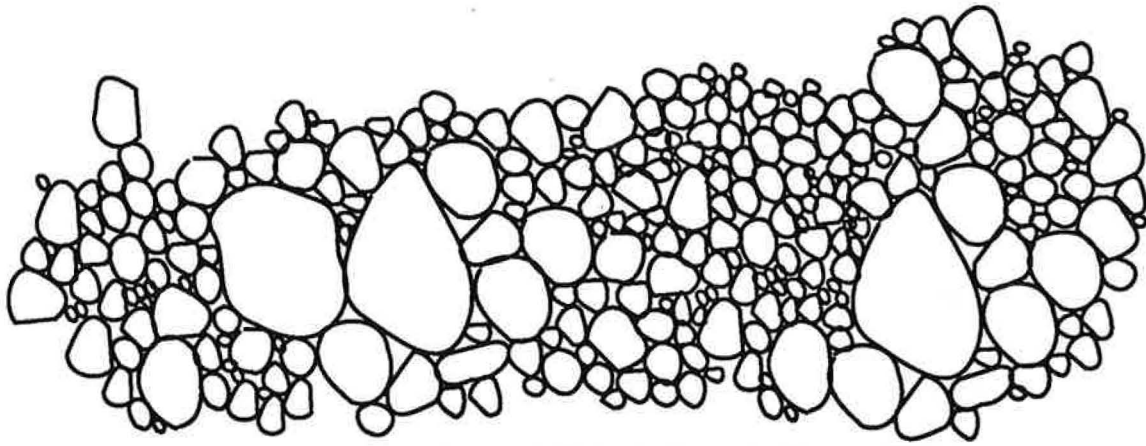
(b) 1000°C



(c) 1200°C

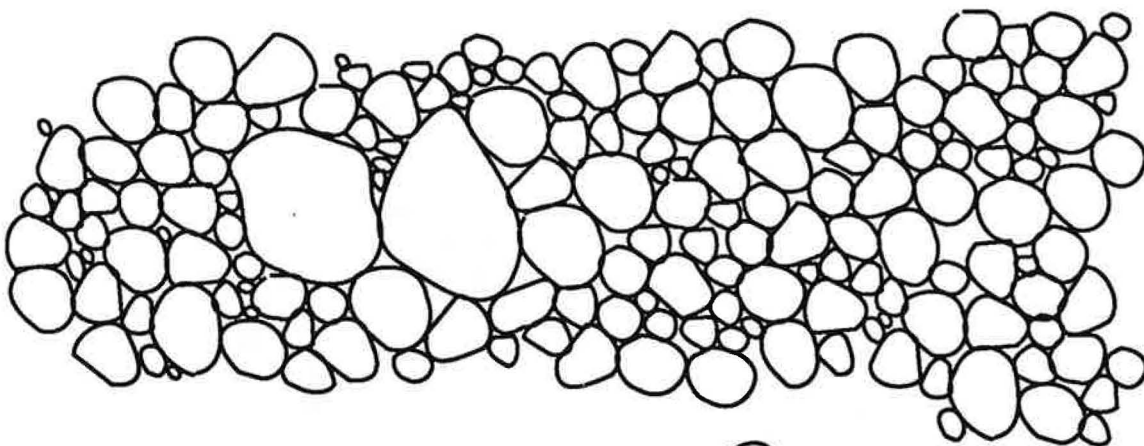


Figure II.7. : clichés du microscope à transmission des échantillons Prolabo recuits à 600°C, 1000°C et 1200°C.



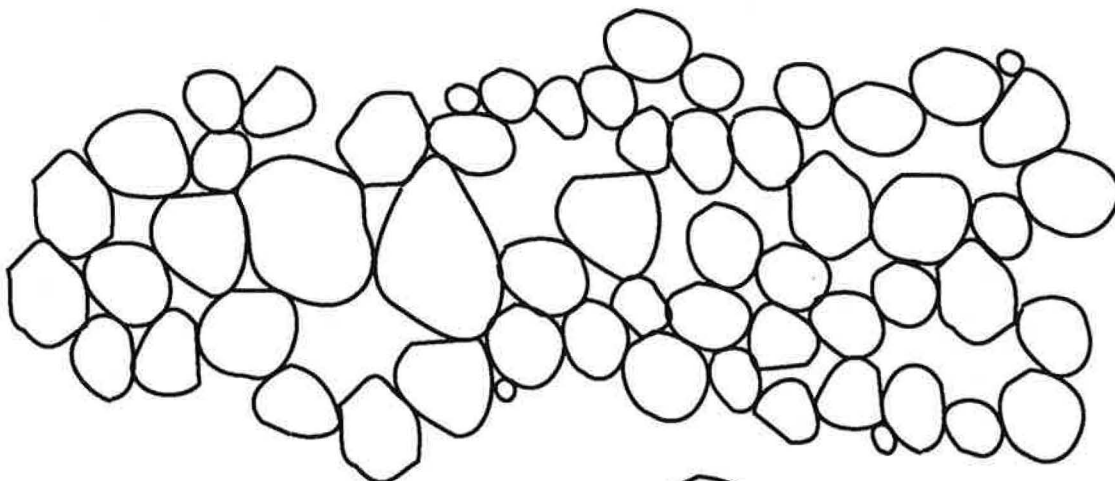
(a) Echantillon recuit à 600 °C

○ grain de taille moyenne



(b) Echantillon recuit à 1000 °C

○ grain de taille moyenne



(c) Echantillon recuit à 1200 °C

○ grain de taille moyenne

Figure II.8. : schéma de l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de recuit.

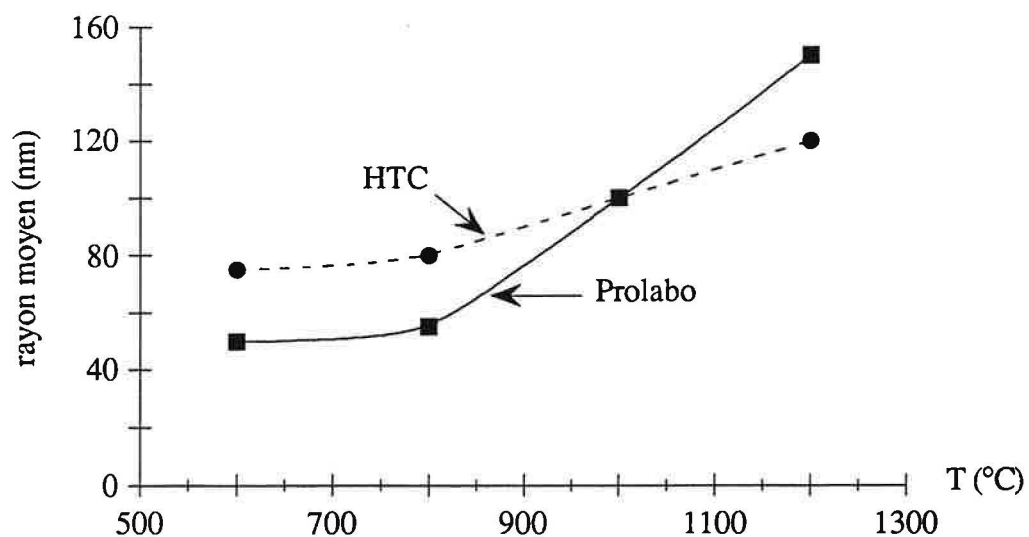
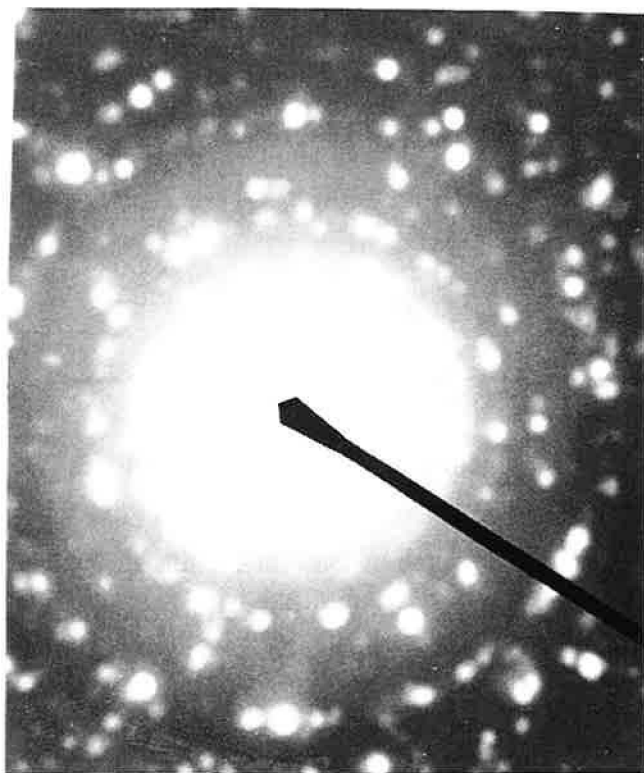
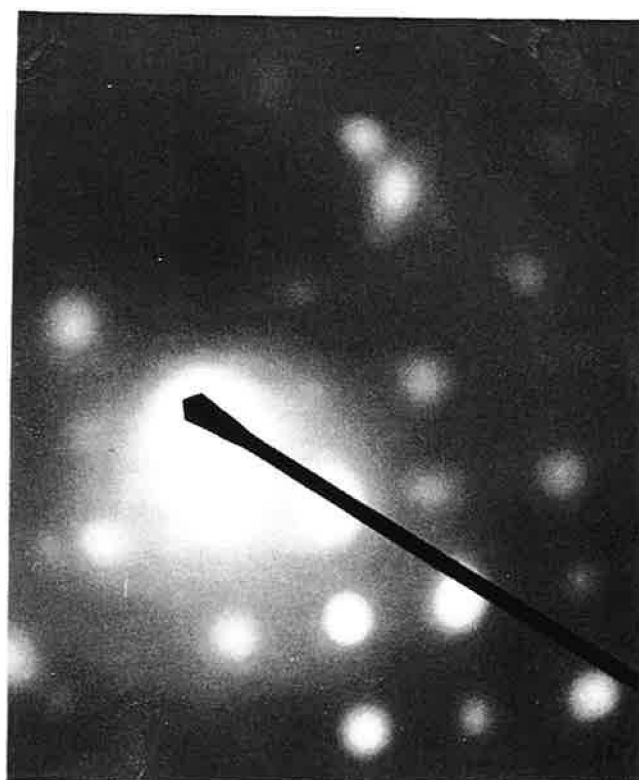


Figure II.9. : évolution de la taille moyenne des grains estimée d'après les clichés du TEM avec la température de recuit.



(a) recuit 600°C



(b) recuit 1200°C

Figures II.10a. et b. : figures de diffraction sur des échantillons recuits à 600°C et 1200°C.

II.4. Conclusions

Cette étude physico-chimique avait pour objectif de définir l'influence de la température de recuit sur la texture et la morphologie du dioxyde d'étain. Plusieurs modifications sont donc induites par le procédé de frittage.

Il a donc été observé qu'au cours de ce traitement thermique, la surface spécifique des échantillons diminue d'un facteur 3, pour les échantillons obtenus par pressage isostatique, quelle que soit l'origine de la poudre. Le rayon moyen des pores, mesuré par porosimétrie au mercure est multiplié par 4-5 lorsque la température de recuit varie de 600°C à 1200°C. Le volume poreux varie peu pour les échantillons d'origine H.T.C.

Concernant la taille des grains, et pour des échantillons d'origine H.T.C. ou Prolabo, il a été constaté que les petits grains disparaissent au cours du recuit. La taille moyenne des grains s'élève de 40 à 110 nm et de 40 à 180 nm pour les échantillons H.T.C. et Prolabo respectivement. Peu de différences apparaissent donc entre les deux poudres commerciales.

En résumé, lorsque la température de recuit s'élève de 600°C à 1200°C, la surface spécifique diminue, le rayon moyen des pores s'élève et la taille des grains augmente. Nous considérons, de plus, qu'il n'y a pas de différence entre les échantillons d'origine H.T.C. ou Prolabo.

III. Evolution des propriétés électriques du SnO₂ avec la texture

Les détecteurs utilisés à base de dioxyde d'étain voient leurs propriétés électriques modifiées par le traitement thermique subit (frittage). VINCENT, au cours de sa thèse, a étudié les variations des propriétés électriques du dioxyde d'étain en relation avec la texture de ce matériau. Ce travail a été initié en liaison avec le développement des capteurs par le laboratoire. La recherche d'un matériau sensible aux gaz, ainsi que sa stabilité dans le temps ont été les préoccupations principales du travail effectué par VINCENT. Ainsi, l'étude de la conductance électrique de ce matériau sous air et sous gaz a été effectuée en fonction de la texture du matériau. Elle a aussi observé que la température de recuit a une influence sur l'allure des courbes de la conductance électrique mesurée en balayage de température (descente) $G = f(T)$. Ces résultats ont été obtenus sur un type de SnO₂ (origine commerciale Prolabo) et mis en forme par pressage monoaxial. Afin de nous rapprocher le plus possible des capteurs, nous avons fait cette étude sur deux poudres commerciales différentes mises en forme par pressage isostatique.

III.1. Le système de mesure

Les mesures de conductance électrique sont effectuées, non pas en statique, mais en circulation de gaz. Le banc de test a été conçu au laboratoire (figure II.11.). Le gaz vecteur est l'air synthétique. Les gaz polluants étudiés sont le monoxyde de carbone dilué dans l'air (300 ppm), le méthane dans l'air (1000 ppm) et l'alcool dans l'air (80 ppm). L'alcool est généré par l'intermédiaire d'un tube à perméation. Le gaz vecteur a la possibilité d'être chargé en humidité. Le taux d'humidité est alors contrôlé par un point froid de vapeur d'eau. Les débits utilisés sont de 4 l/h. Le débit de gaz est mesuré en amont de l'enceinte de mesure, ainsi qu'à l'entrée, de manière à s'assurer de l'étanchéité du système.

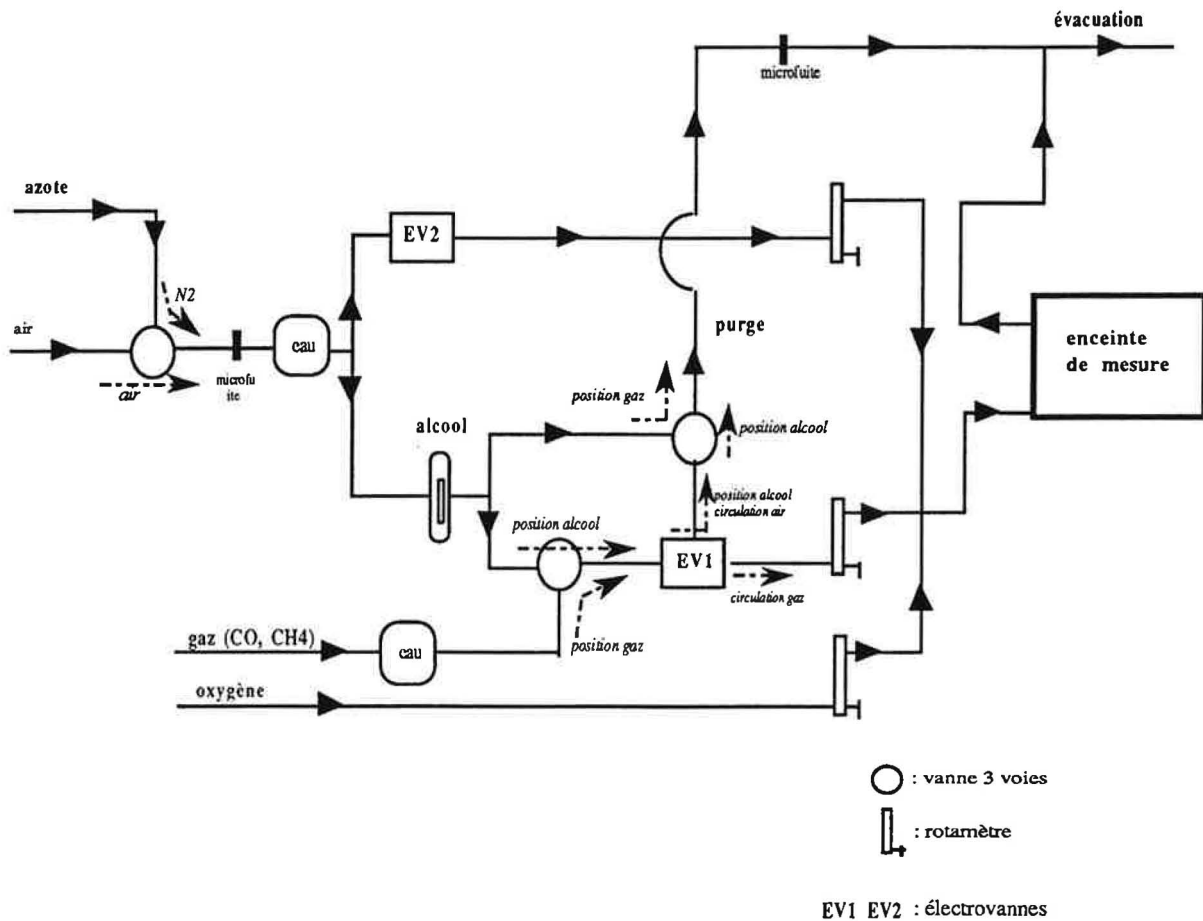


Figure II.11. : banc de test pour les mesures de conductance électrique.

Deux sortes d'enceinte de mesure sont utilisées (figure II.12.). L'enceinte n° 1 est constituée par une cloche en quartz placée à l'intérieur du four. Le système de chauffage de l'enceinte n° 2 est intégrée au support de l'échantillon. La différence essentielle entre les deux est

que la première est à paroi chaude, la seconde est à paroi froide. L'enceinte n° 1 présente aussi une plus grande inertie thermique.

Les prises de contacts électriques sont assurées de la même manière dans les deux enceintes de mesure. Les contacts électriques sont pris avec des tiges d'incox dont l'extrémité en contact avec l'échantillon est recouverte d'un sabot d'or. La liaison avec le système de mesure est créée par un fil de platine microsoudé sur chaque sabot d'or. L'échantillon lui-même est recouvert d'une couche mince d'or, obtenue par évaporation. Son épaisseur est d'environ 4000 Å. Un système de pression mécanique permet d'assurer un bon contact entre l'échantillon et le sabot d'or, de telle sorte que celui-ci soit ohmique.

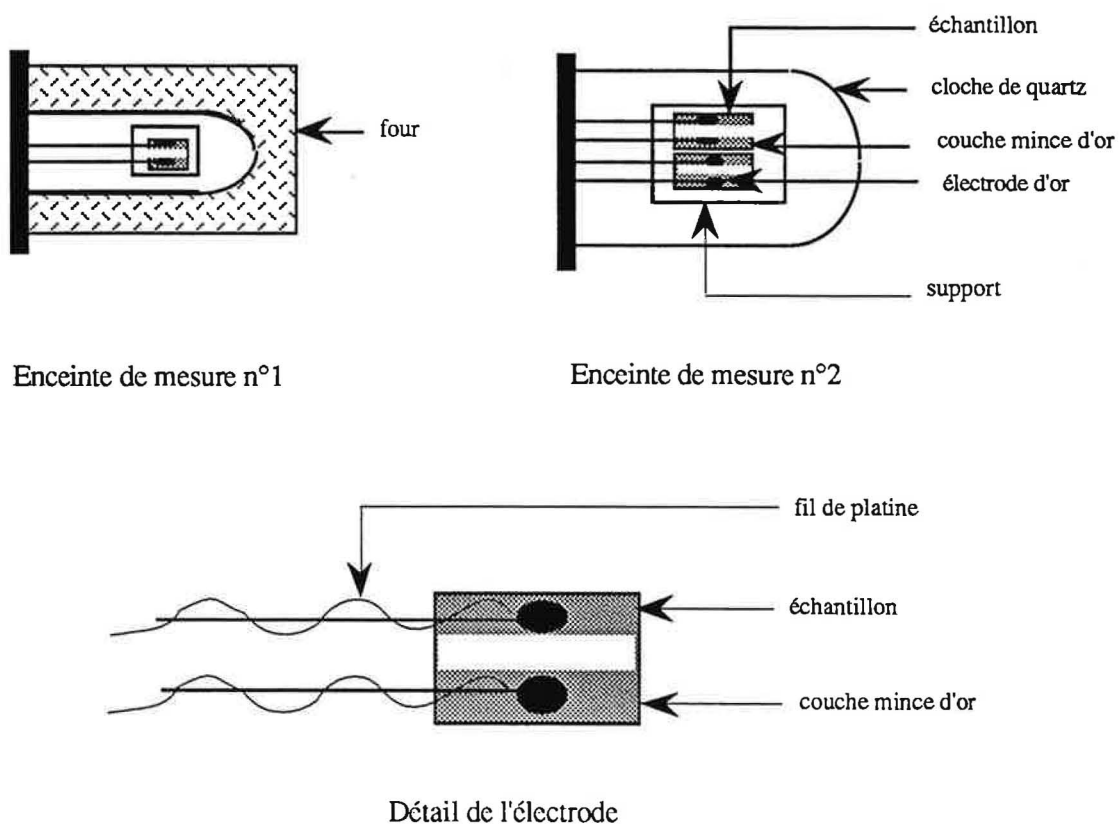


Figure II.12. : schéma des enceintes de mesures utilisées pour les mesures de conductance électrique.

Le système de mesure permettant d'obtenir la valeur de la conductance aux bornes de l'échantillon est simplement constitué d'une alimentation à tension continue et d'une résistance placée en série avec l'échantillon. L'écriture de la loi des mailles et de la tension aux bornes de la résistance nous conduit à :

$$\frac{1}{r} = G = \frac{U}{(E - U) R} \sim \frac{U}{RE}$$

si $R \ll r$

r : résistance aux bornes de l'échantillon

R : résistance

E : tension appliquée

U : tension mesurée.

Il est donc possible de suivre directement la conductance de l'échantillon en mesurant la tension U aux bornes de l'échantillon.

III.2. Procédure opératoire

Les expérimentations de caractérisations électriques sont conduites de deux manières différentes : soit en isotherme, soit en descente de température. La mesure en isotherme consiste à fixer une température de mesure, sous un gaz donné. Lorsque la valeur de la conductance est stabilisée, celle-ci est relevée. La mesure en descente de température suit la procédure suivante : tout d'abord, l'échantillon est porté à 500°C, sous un gaz donné, de manière très rapide. Après une période de stabilisation de 30 minutes au moins, la température de consigne est fixée à 0, le système redescend alors librement jusqu'à la température de mesure. Les courbes ainsi obtenues présentent ou non un maximum, suivant la nature de l'échantillon ou du gaz (VINCENT 1991, SCHMATZ 1994).

III.3. Influence de la température de recuit sur la conductance électrique mesurée en isotherme sous air

Les mesures sont faites avec l'enceinte n° 1, la température est fixée à 400°C, l'atmosphère gazeuse est constituée par de l'air synthétique additionné de vapeur d'eau. La pression de vapeur d'eau est constante. Les échantillons étudiés sont obtenus par pressage isostatique ou monoaxial. L'origine de la poudre de dioxyde d'étain est soit Prolabo, soit H.T.C. La température de recuit varie de 400°C à 1200°C. Dans cette étude, deux durées de recuits ont été étudiées : 1 h et 5 h.

VINCENT, au cours de son travail de thèse, a étudié, sous air synthétique sec, à 400°C et à 500°C, l'évolution de la conductance en fonction de la température de recuit. Les échantillons sont frittés pendant 10 minutes. Elle observe une décroissance continue de la conductance électrique avec l'accroissement de la température de recuit.

Les résultats que nous avons obtenus concernant les échantillons d'origine Prolabo sont présentés sur la figure II.13. La durée du recuit est de 1 h. Les évolutions sont similaires, que l'échantillon soit mis en forme par pressage isostatique ou monoaxial.

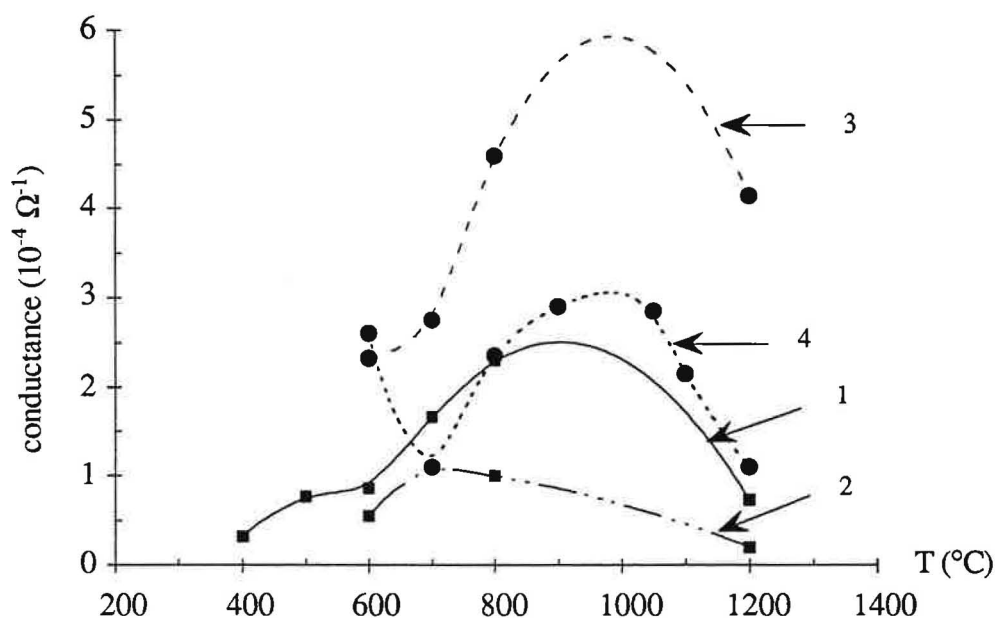


Figure II.13. : évolution de la conductance électrique mesurée sous air humide à 400°C, sur des échantillons d'origine Prolabo obtenus par compression monoaxiale (1 et 2) et isostatique (3 et 4).

Pour les échantillons obtenus à partir de poudre H.T.C. (figure II.14.), l'allure générale est la même que précédemment. Les évolutions pour les deux modes de pressage sont très proches : toutes ces courbes passent par un maximum pour une température de recuit d'environ 1000°C.

Afin de mieux souligner l'existence de ce maximum, la durée de recuit a été allongée et fixée à 5 h. Seuls des échantillons pressés de manière isostatique ont été étudiés (figure II.15.). Ici encore, l'existence de ce maximum pour une température de recuit d'environ 1000°C est soulignée.

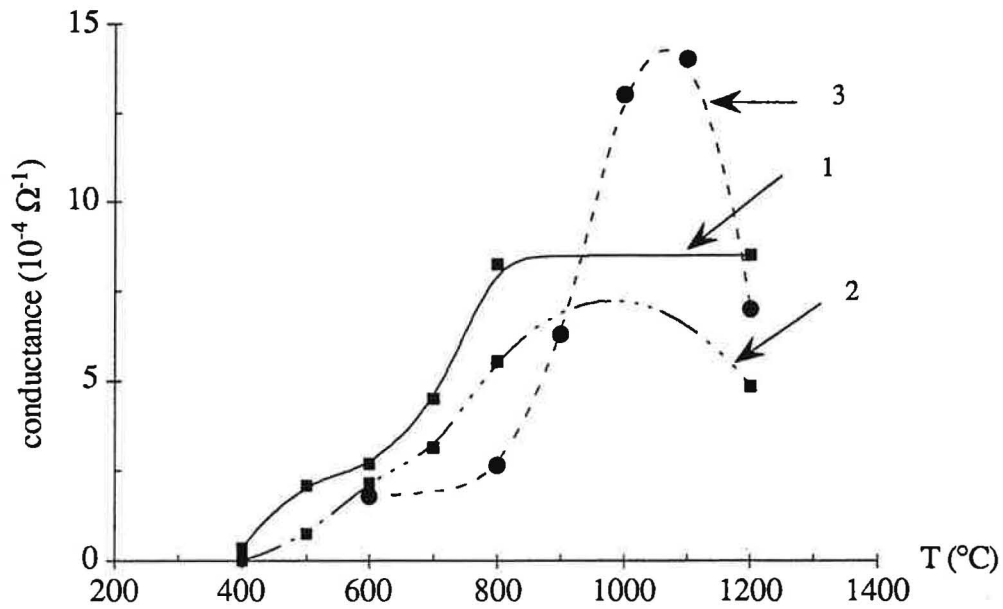


Figure II.14. : évolution de la conductance électrique mesurée sous air humide à 400°C, sur des échantillons d'origine H.T.C. obtenus par compression monoaxiale (1 et 2) et isostatique (3).

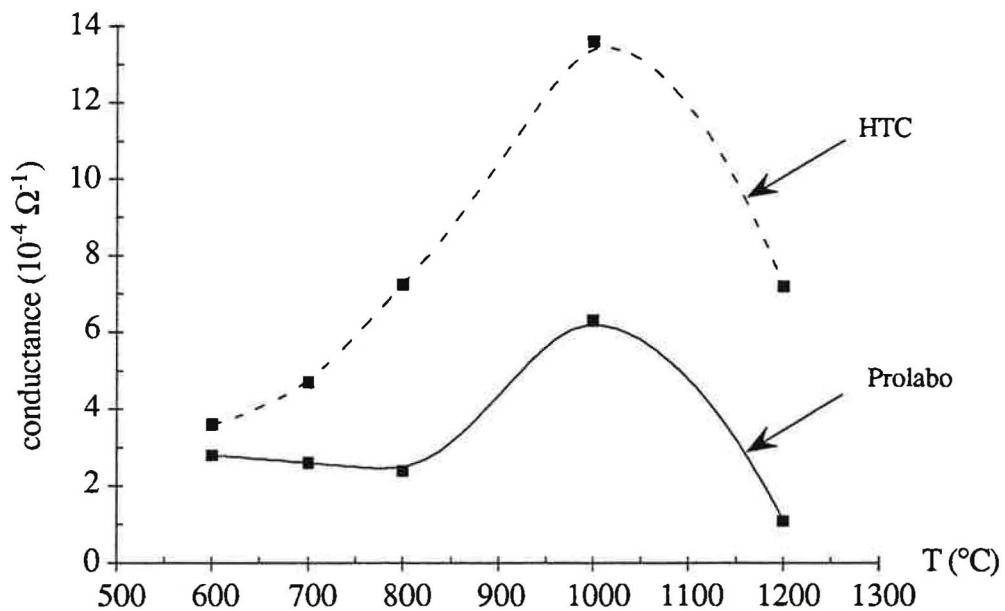


Figure II.15. : évolution de la conductance électrique mesurée en isotherme à 400°C sous air humide, sur des échantillons d'origine Prolabo ou H.T.C.

Cette variation de la conductance électrique, mesurée en isotherme sous air, et qui présente un maximum pour une température de recuit d'environ 1000°C est probablement liée à l'évolution de la taille des grains avec le recuit. Ce point sera développé ultérieurement.

III.4. Influence de la température de recuit sur la conductance électrique mesurée en descente de température

Ce point présente un intérêt essentiellement en support avec les capteurs de gaz. Parmi les caractéristiques essentielles à prendre en compte, il y a la sensibilité et la sélectivité par rapport à un gaz donné. Les caractéristiques sont dépendantes de la température de mesure. C'est pourquoi la conductance électrique du dioxyde d'étain est étudiée en fonction de la température de mesure. Ces caractéristiques sont aussi liées à la texture et à la morphologie du matériau, et nous allons donc les étudier en fonction de la température de recuit.

Les mesures de conductance ont été réalisées dans l'enceinte n° 2, qui présente une inertie thermique beaucoup plus faible que l'enceinte n° 1. La durée de stabilisation sous gaz à 500°C est de 30 min. La durée de descente en température est de 30 min. Les échantillons étudiés sont obtenus par pressage isostatique ou monoaxial, à partir de poudre commerciale H.T.C. ou Prolabo. La température de recuit varie entre 600°C et 1200°C. Les électrodes sont de type coplanaire, la distance entre l'électrode est constante (2 mm), l'épaisseur du matériau est de 0,5 mm pour le pressage isostatique, et 1 mm pour l'autre pressage. Les courbes de variation de la conductance en fonction de la température de mesure $G = f(T)$ évoluent avec la température de recuit. C'est-à-dire que leur intensité et leur forme sont modifiées par ce paramètre d'élaboration. Ce phénomène est surtout observé sous alcool et monoxyde de carbone, en atmosphère sèche ou humide, pour tous les types d'échantillon.

III.4.1. Etude de la forme des courbes

Les résultats sont présentés pour les échantillons obtenus à partir de la poudre H.T.C. (figures II.16., II.17., II.18.). Nous étudions les variations de la conductance en fonction de la température de mesure. Ces variations sont étudiées pour plusieurs températures de calcination des échantillons. Pour les échantillons obtenus à partir de poudre Prolabo, les courbes sont représentées en annexe. L'allure des courbes et leurs modifications dues à l'augmentation de la température de recuit sont similaires.

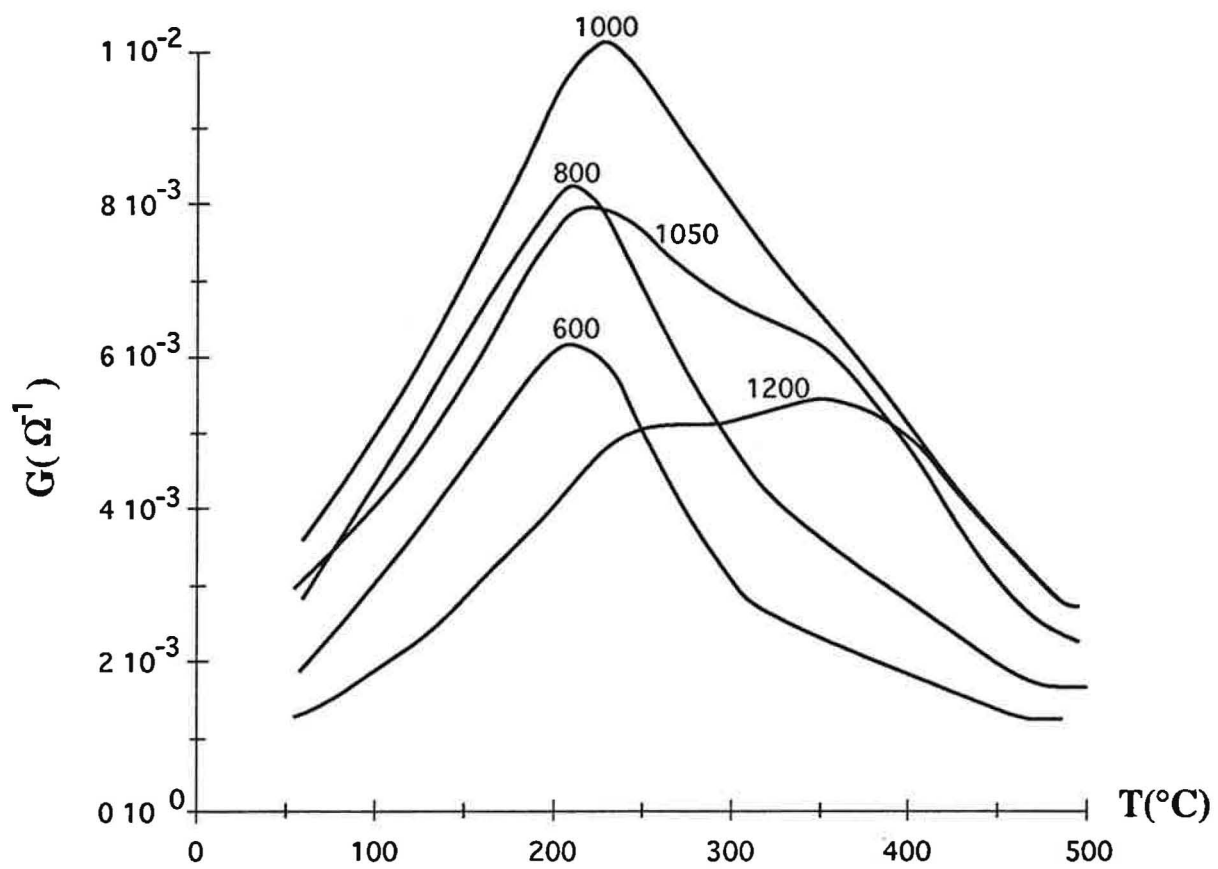


Figure II.16.a : alcool humide

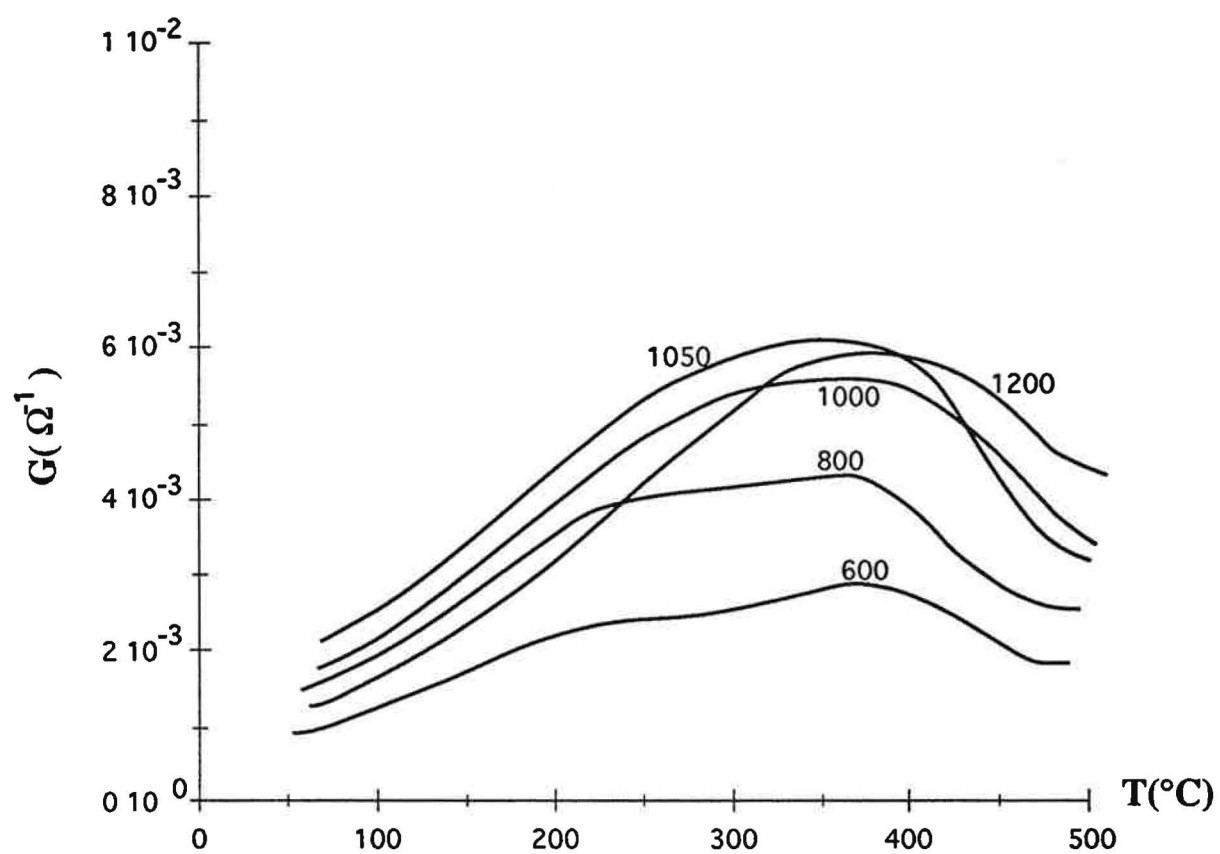


Figure II.16.b : CO humide

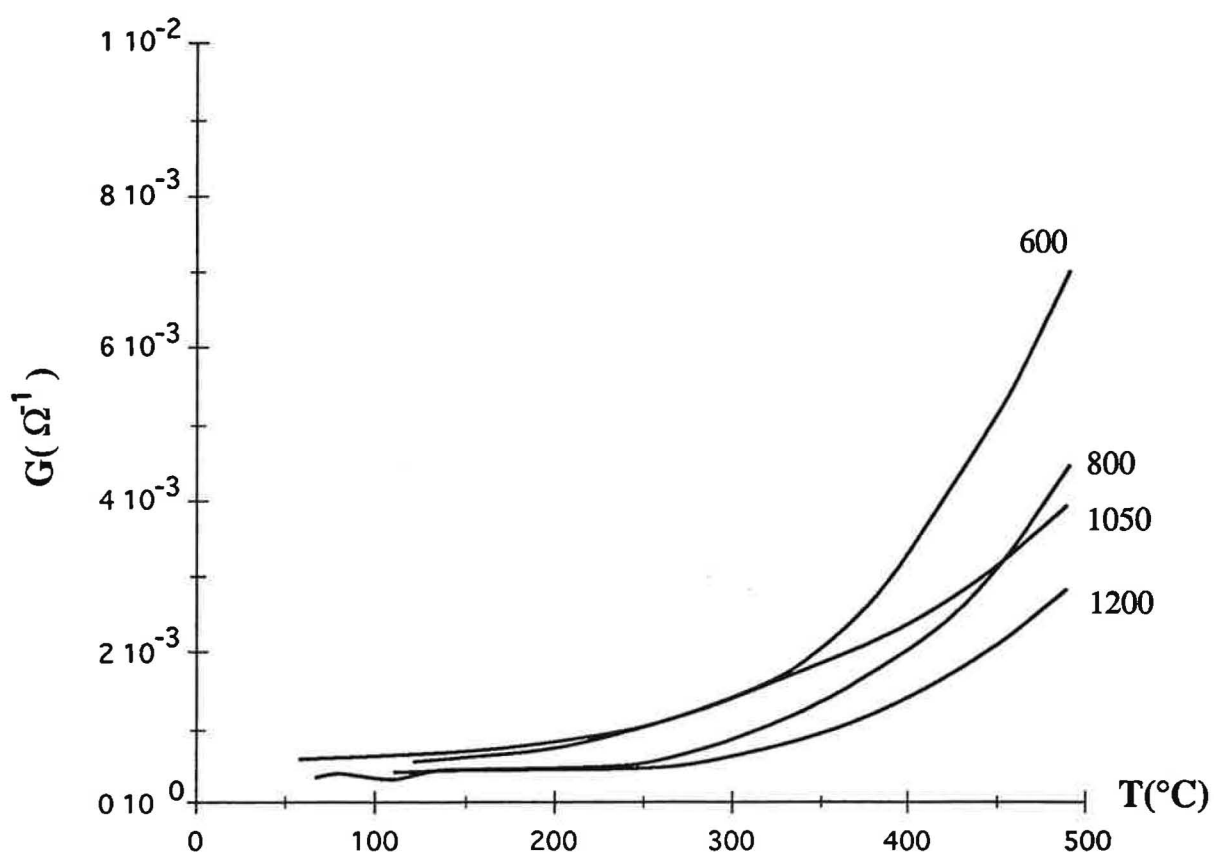


Figure II.16.c. : méthane humide

Figures II.16a., b. et c. : variation de la conductance électrique mesurée en descente de température de mesure, en atmosphère humide, pour différents gaz et différentes températures de recuit. Les échantillons sont obtenus par pressage isostatique.

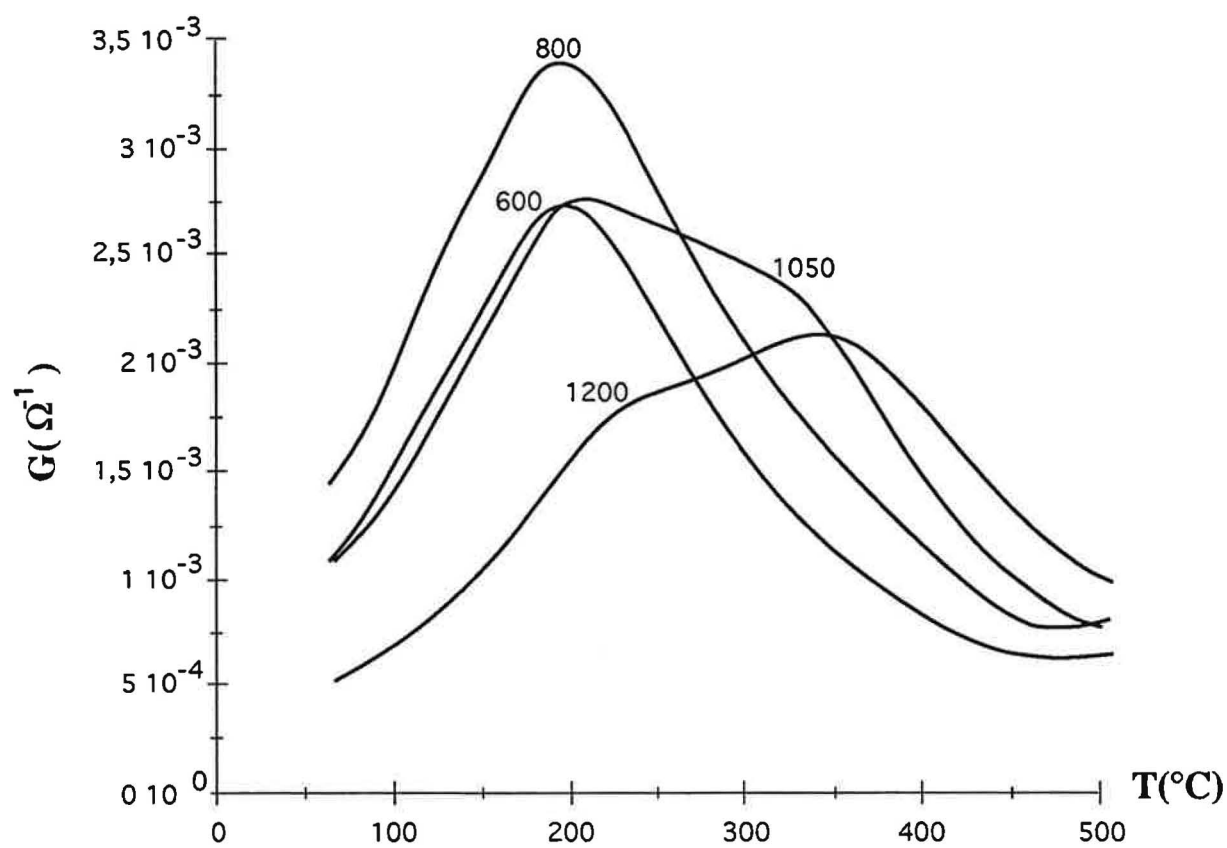


Figure II.17a. : alcool sec.

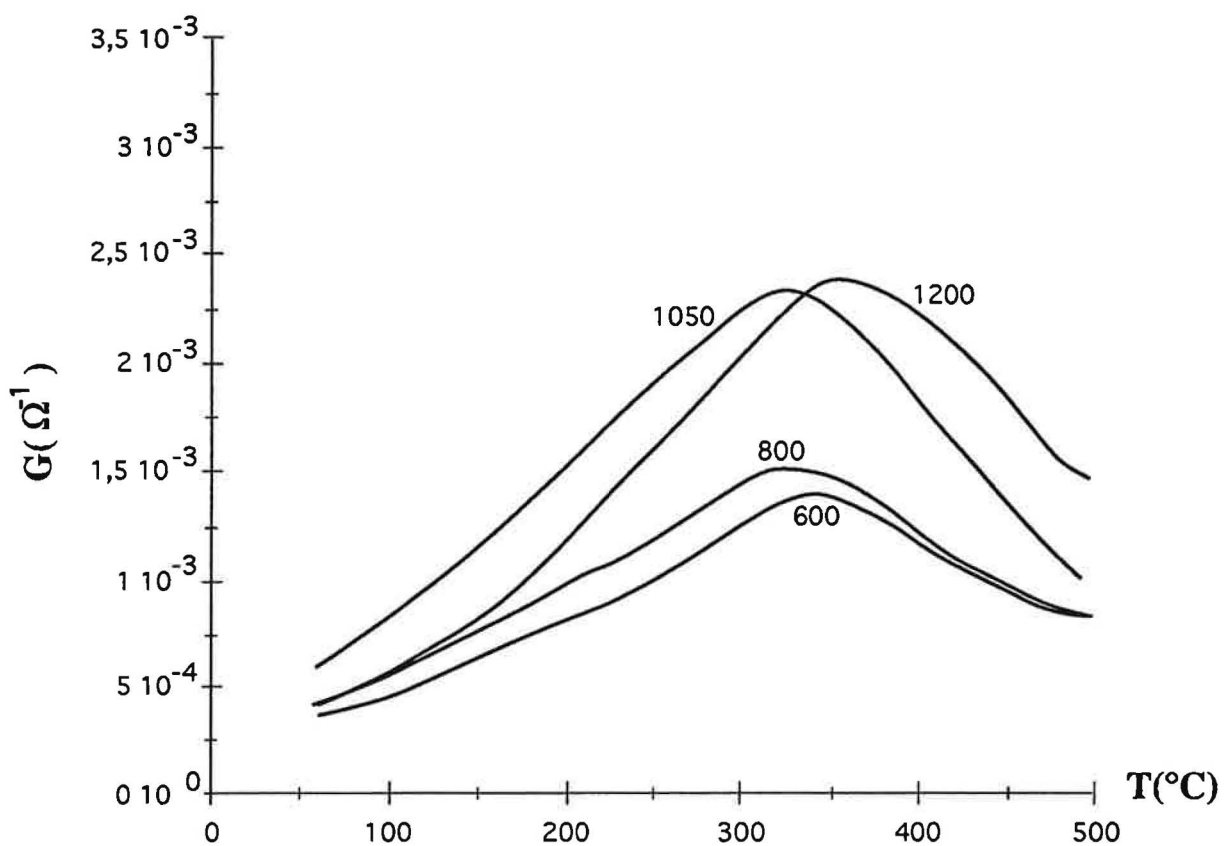


Figure II.17b. : CO sec.

Figures II.17a. et b. : allure des courbes $G = f(T)$ en atmosphère sèche, pour différents gaz et différentes températures de mesure. Les échantillons sont obtenus par pressage isostatique.

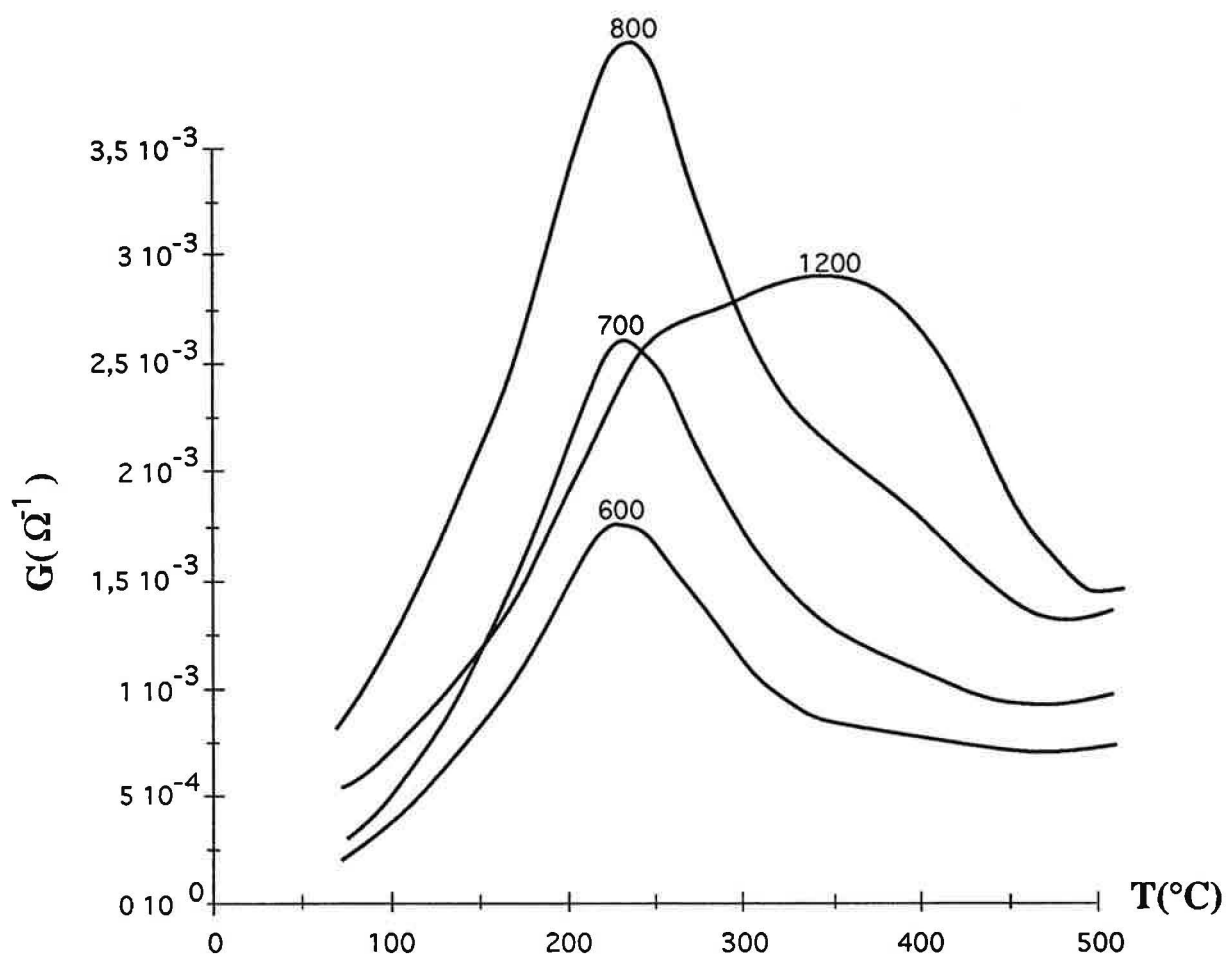


Figure II.18a. : alcool humide.

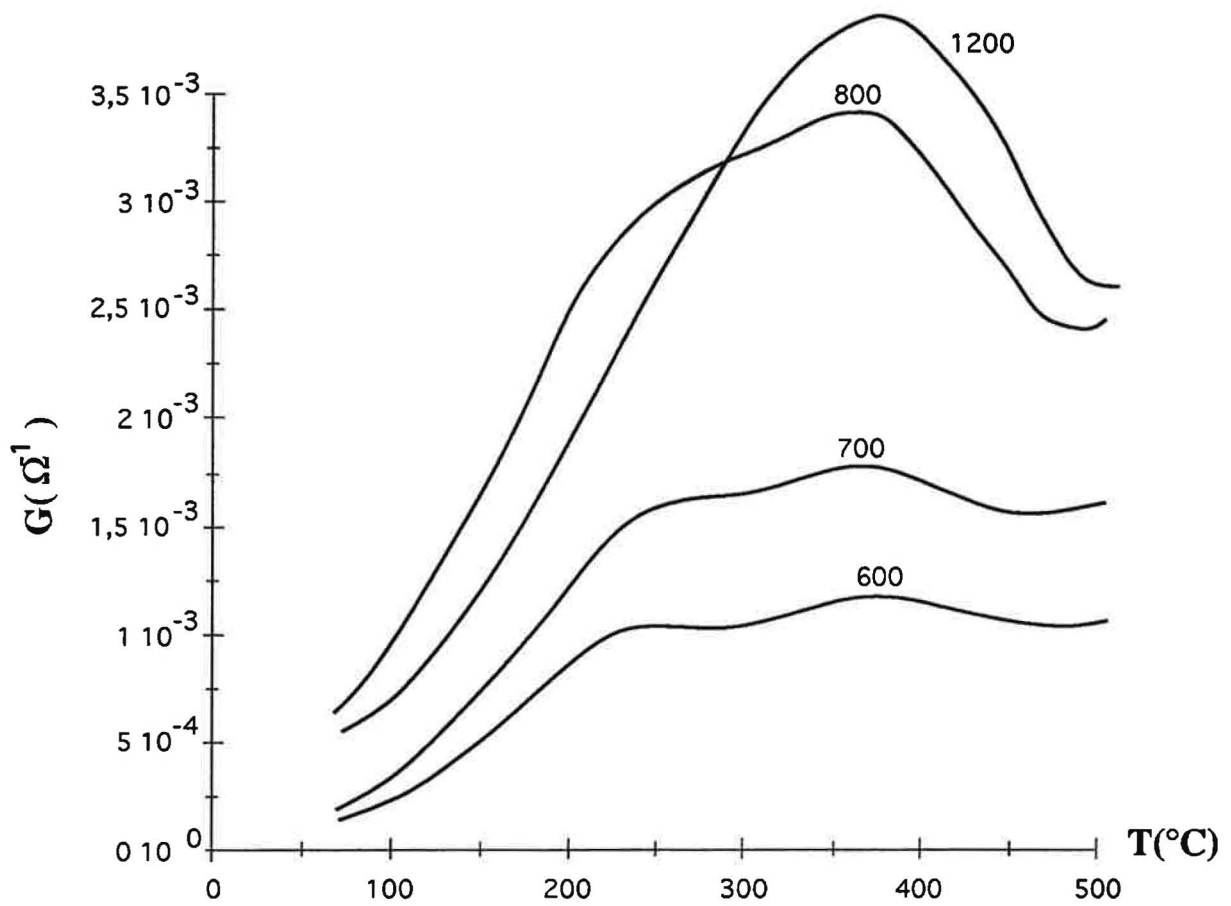


Figure II.18b. : CO humide.

Figures II.18a. et b. : allure des courbes $G = f(T)$ pour des échantillons obtenus par pressage monoaxial.

Sous alcool, en atmosphère sèche ou humide, le maximum de conductivité se déplace vers 400°C au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit. Plus exactement, il s'agit de l'apparition, d'abord sous forme d'épaulement, d'un deuxième pic de conductance (un pic est une courbe $G = f(T)$ à maximum).

Sous monoxyde de carbone, en atmosphère sèche, la réponse électrique présente un seul maximum de la conductance, dont l'intensité croît avec l'augmentation de la température de recuit. En atmosphère humide, les échantillons recuits à des températures inférieures à 1000°C présentent deux pics de conductivité à 220°C et 400°C. Plus la température de recuit est forte, plus ce pic à 220°C s'atténue puis semble disparaître.

Sous méthane, les variations de la conductance au cours de la descente de température de mesure sont continûment décroissantes, quelle que soit la température de recuit. Toutes les courbes ont la même allure.

Les allures des courbes $G = f(T)$ obtenues sous air ressemblent à celles qui sont obtenues sous alcool pour les échantillons recuits à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$). Sous air, pour ces échantillons, on obtient une forme en cloche dont le maximum est de 250°C pour le recuit à 1100°C et à 300°C pour le recuit à 1200°C.

Ces variations, sous différents gaz et pour différentes températures de recuit sont aussi étudiées avec des échantillons obtenus par pressage monoaxial (figure II.18.). De la même manière que précédemment, nous constatons la présence de deux pics de conductance, à 220°C et 400°C. Le pic de conductance à 400°C est favorisé par l'accroissement de la température de recuit.

Que ce soit sous alcool ou sous monoxyde de carbone, l'augmentation de la température de recuit favorise le pic de conductance à 370°C, au détriment de celui à 220°C. Ce phénomène est indépendant du mode de pressage et de l'origine de la poudre. Ce phénomène de déplacement des pics de conductance a été observé par d'autres laboratoires (SCHMATZ 1994). Ce résultat est important par rapport à l'optimisation de la sélectivité qui est recherchée pour les capteurs. Ainsi, par le choix de la température de recuit et de la température de mesure, il est donc possible de modifier à la fois la sélectivité et la sensibilité du matériau sensible par rapport à un gaz donné.

III.4.2. Evolution du maximum de conductance avec la température de recuit

Les résultats sont présentés pour tous les types d'échantillons (figures II.19. à II.22.) de manière à bien mettre en évidence la tendance générale de l'évolution. Toutes ces courbes passent par un maximum vers 1000°C. Elles sont à rapprocher des courbes obtenues précédemment sous air humide dans des conditions isothermes.

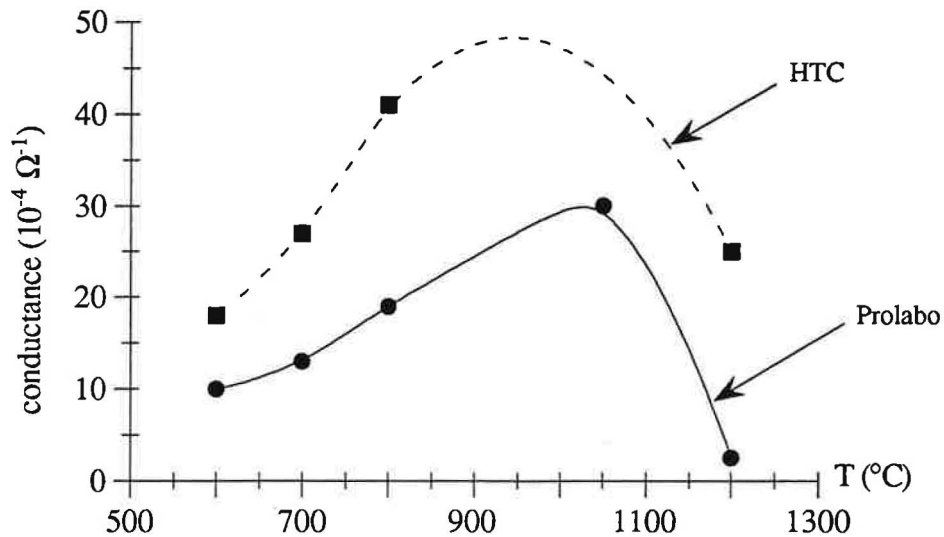


Figure II.19a. : pressage monoaxial.

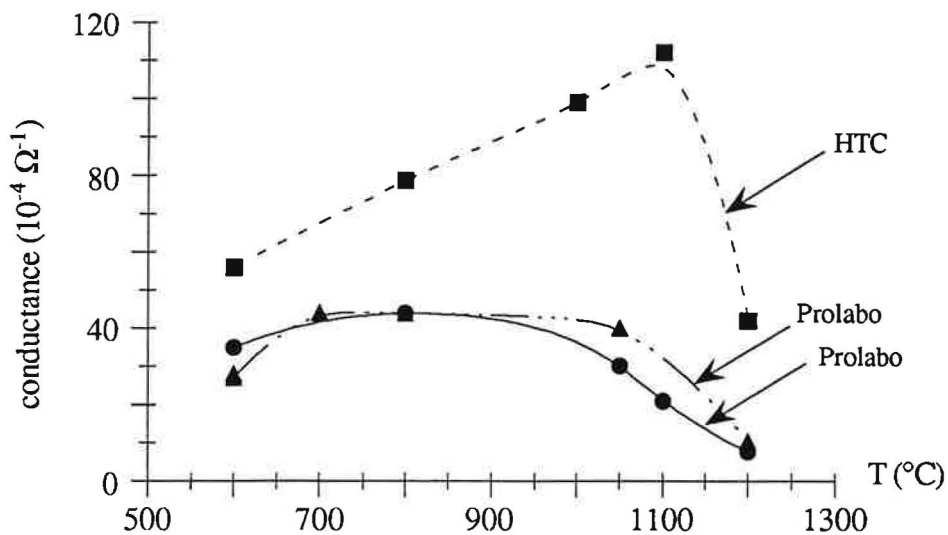


Figure II.19b. : pressage isostatique.

Figures II.19a. et b. : évolution de la conductance électrique mesurée à 220°C sous alcool humide.

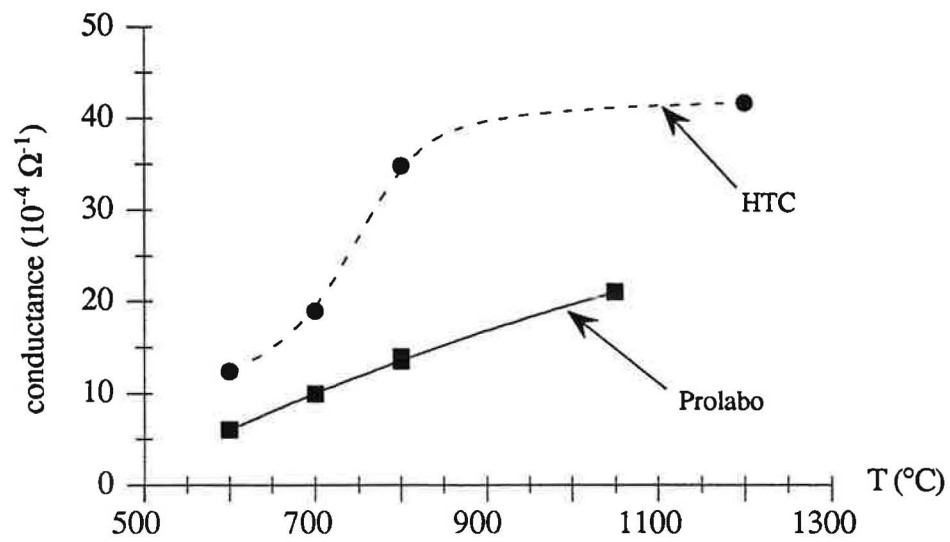


Figure II.20a. : pressage monoaxial.

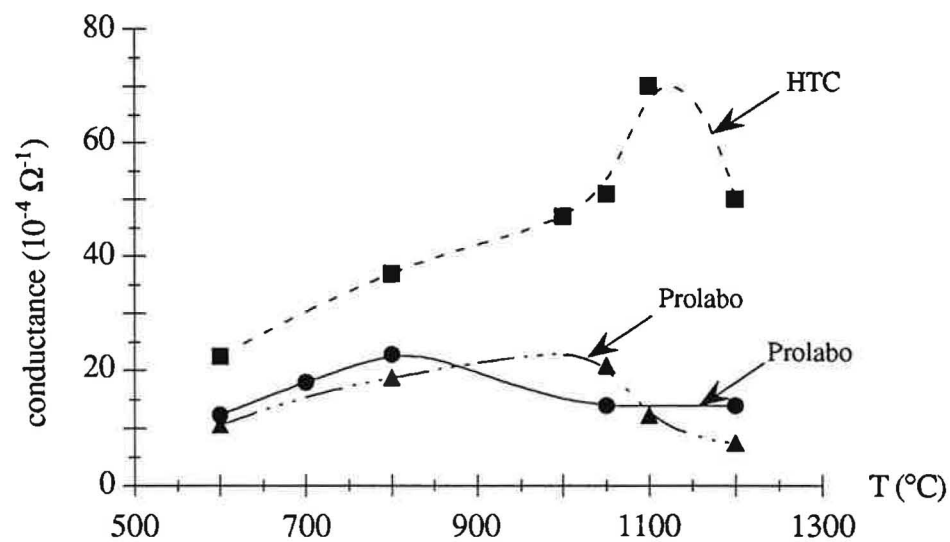


Figure II.20b. : pressage isostatique.

Figures II.20a. et b. : évolution de la conductance électrique mesurée à 400°C sous CO humide.

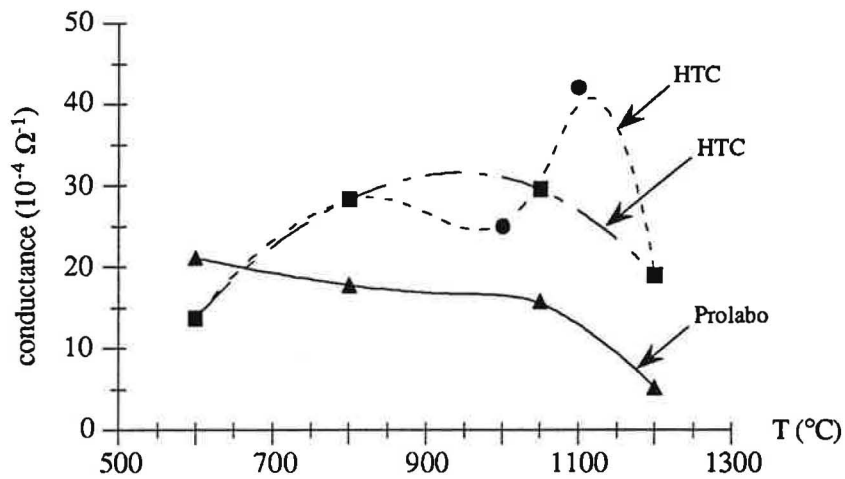
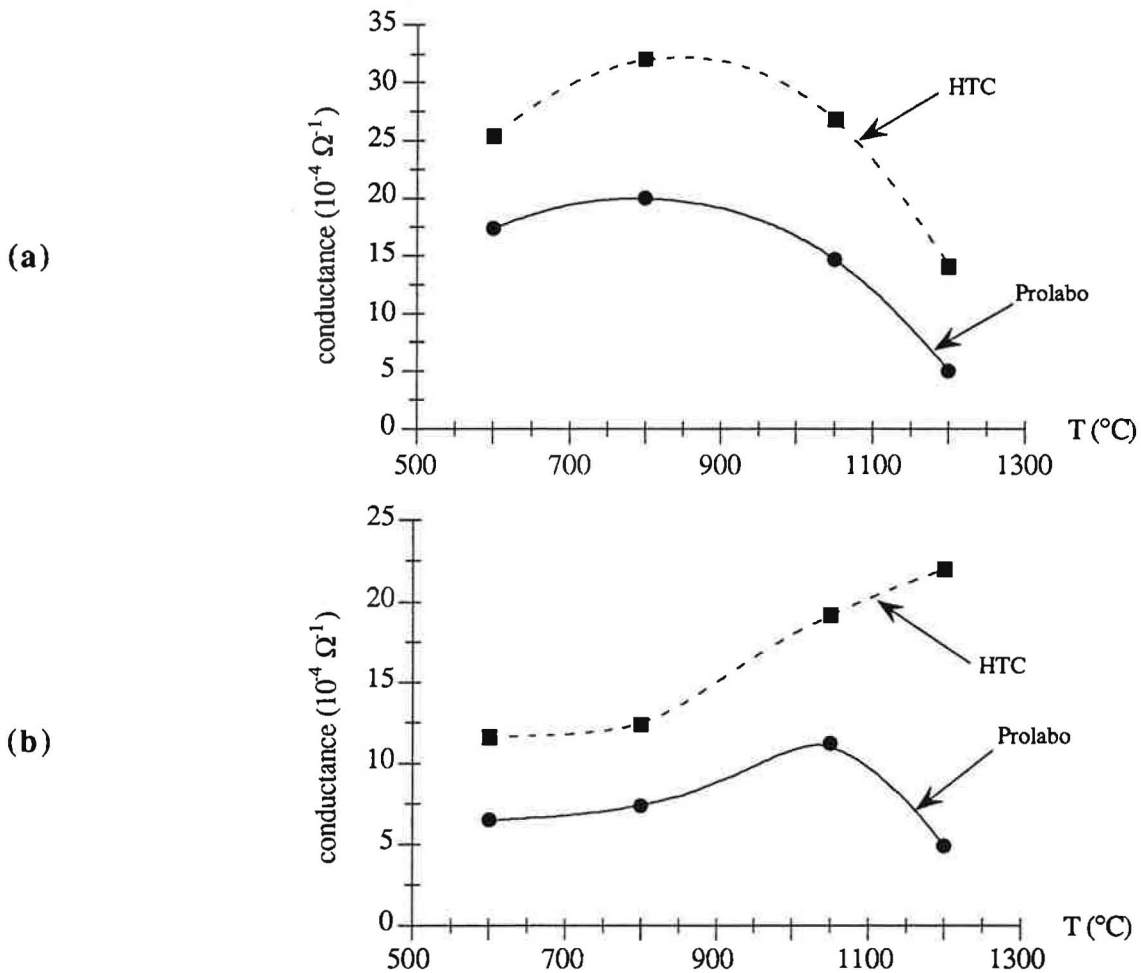


Figure II.21. : évolution de la conductance électrique mesurée à 500°C sous méthane humide pour des échantillons obtenus par pressage isostatique.



Figures II.22a. et b. : évolution de la conductance mesurée à 220°C et 400°C sous alcool sec (a) et CO sec (b) respectivement, pour des échantillons obtenus par pressage isostatique.

Les allures de courbes observées sous gaz et sous air sont semblables. Ainsi, la sensibilité (définie au Chapitre I) passe par un maximum pour une température de recuit d'environ 900°C. Ce point est particulièrement intéressant pour le laboratoire, qui s'intéresse au développement des microcapteurs, pour lesquels le principal problème est un manque de sélectivité. Nous avons constaté, au cours de cette étude, que la sensibilité en fonction de la température de recuit passe par un maximum vers 800°C-900°C, pour l'alcool et le monoxyde de carbone en présence de vapeur d'eau. Par contre sous méthane, excepté pour le recuit à 1200°C qui est peu sensible, la sensibilité est indépendante de la température de recuit.

Dans tous les cas, sauf sous méthane, la vapeur d'eau provoque une augmentation de la conductance et une modification de l'allure des courbes $G = f(T)$. BARSAN (1993) suppose que la présence de vapeur d'eau favorise l'interaction du gaz polluant (réducteur) avec les oxygènes chimisorbés à la surface. FIBER et al. concluent que les procédés d'adsorption et de coadsorption des gaz sont fortement influencés par la présence d'eau, et notamment de $(OH)_{ads}$, sur les oxydes semi-conducteurs. Cette influence de la vapeur d'eau sera développée au Chapitre V.

Les variations de conductance électrique sous alcool ou CO ou CH_4 relevées à 220°C ou 400°C ou 500°C respectivement, mesurées en descente de température de mesure, ainsi que les valeurs de conductance mesurées en isotherme à 400°C sous air, sont à rapprocher de l'évolution de la taille des grains avec la température de recuit. D'une manière globale et sans vouloir interpréter l'allure des courbes $G = f(T)$, essayons de voir à quoi ce phénomène peut se raccorder (voir figures II.14. et II.19. à II.21.). Au cours du procédé de frittage, les petits grains sont peu à peu consommés. Les contacts entre grains s'améliorent, induisant une diminution des barrières de potentiel (voir Chapitre I d'introduction).

De plus, il a été mis en évidence (METHIVIER, 1992) que la zone de contact entre grains est une zone d'accumulation de défauts, et donc une zone de plus grande réactivité pour les gaz. Il découle de ceci que la zone de déplétion en ce lieu est plus profonde qu'à la surface du matériau.

Ainsi, en reprenant les explications avancées dans le Chapitre I d'introduction, nous pouvons dire que si le diamètre du col d est plus petit que la profondeur de cette zone, les électrons ne passent pas d'un grain à l'autre. Plus ce diamètre d augmente, moins la profondeur de cette zone aura de rôle à jouer dans le transfert des électrons. Lorsque ce diamètre d est suffisamment grand, ou la profondeur de la zone déplétée suffisamment petite, le passage des électrons se fait aisément. Ceci explique, qualitativement, l'augmentation de la conductance électrique, sous air ou sous gaz, lorsque la température de recuit varie de 600°C à 1000°C environ.

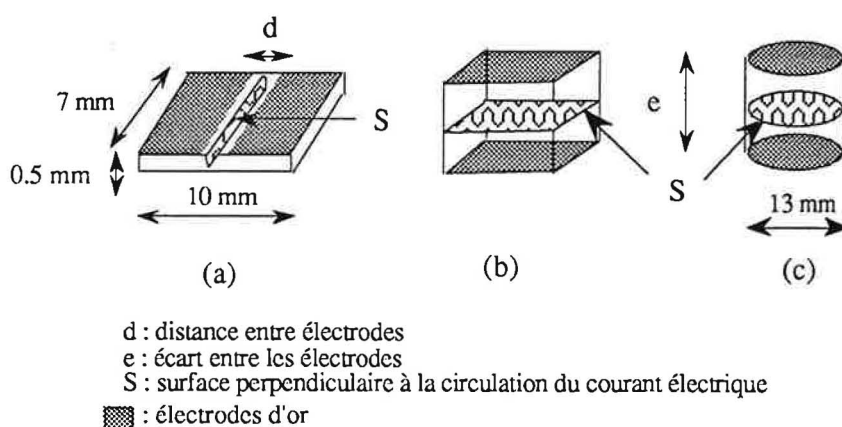
Lorsque la température de recuit atteint 1200°C, les grains grossissent encore. Il a été vu précédemment que cette croissance est exponentielle. Il en est de même pour le rayon moyen des pores. Ainsi, le matériau fritté à haute température contient un assez grand nombre de trous. Le nombre de chemin de percolation qu'un électron peut emprunter diminue, et le matériau devient moins conducteur. Ceci expliquerait la baisse de conductance observée lorsque la température de recuit atteint 1200°C.

L'ensemble de ces explications sera développé plus amplement au cours de l'interprétation présentée au Chapitre V.

III.5. Mise en forme et paramètres géométriques

Les mesures de conductance électrique précédentes ont été faites sur des échantillons présentant une géométrie coplanaire. Un soin particulier a été pris quant à la distance entre les électrodes, de sorte qu'elle soit toujours constante. Nous avons observé que les courbes $G = f(T_{\text{mesure}})$ évoluent avec la température de recuit. Par la suite, nous étudierons les variations de conductance avec la pression d'oxygène ou d'autres gaz. Afin d'être sûrs de la validité de nos résultats, nous avons vérifié que la position géométrique des électrodes ne modifie pas les propriétés électriques de ce matériau.

Les mesures sont faites dans l'enceinte n° 1. Les électrodes sont donc positionnées en coplanaire ou en sandwich (figure II.23.).



(a) coplanaire

(b) sandwich, pressage isostatique

(c) sandwich pressage monoaxial

Figure II.23. : géométrie des électrodes.

La conductance est alors étudiée en fonction de la distance entre les électrodes ou de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce dernier cas, la compression est isostatique ou monoaxiale. Les échantillons sont obtenus à partir de la poudre H.T.C.

Si on considère les échantillons comme étant homogènes, l'expression de la conductivité en fonction de la conductance est :

$$\sigma = K G$$

$$K = \frac{e}{S} \quad \text{ou} \quad \frac{d}{S}$$

K : facteur géométrique (cm^{-1})

G : conductance (Ω^{-1})

σ : conductivité ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

S : surface normale à la circulation des électrons (cm^2)

e, d : épaisseur ou distance entre les électrodes (cm)

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$G = \frac{1}{e} \sigma S \quad \text{ou} \quad \frac{1}{d} \sigma S$$

La surface normale à la circulation des électrons est supposée constante dans le cas des électrodes coplanaires, c'est-à-dire que la profondeur de SnO_2 qui intervient est toujours la même. Ainsi, la représentation graphique de G en fonction de $1/d$ ou $1/e$ doit donner une droite dont la pente est $S \sigma$.

III.5.1. Mesures en isotherme, sous air

Les mesures sont faites à 400°C , sous balayage d'air humide, dans l'enceinte n° 1.

Les résultats concernant les échantillons obtenus par pressage isostatique sont présentés sur la figure II.24. en fonction de la distance entre les électrodes ou de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, nous constatons que la relation expérimentale entre $1/d$ ou $1/e$ et la

conductance est linéaire. Le produit $S \sigma$ est constant. Or, d'après la droite obtenue pour la variation de la conductance en fonction de $1/e$, nous en déduisons que σ est constante, car dans ce cas, S est constante et déterminée exactement. Dans ce cas, nous constatons que la relation expérimentale entre $1/d$ ou $1/e$ et la conductance n'est pas linéaire. Il en est de même pour les échantillons obtenus de manière monaxiale.

Ainsi, la conductivité n'est pas constante à l'intérieur des échantillons, et cela souligne, soit l'hétérogénéité du matériau, soit la difficulté des gaz à pénétrer au cœur du matériau. Il sera tenu compte de ce fait dans la suite de notre étude, Chapitres III et IV, dans lesquels les échantillons étudiés sont tous obtenus par pressage isostatique. La valeur de conductivité ainsi obtenue est de $4.5.10^{-5} \Omega^{-1}.\text{mm}^{-1}$.

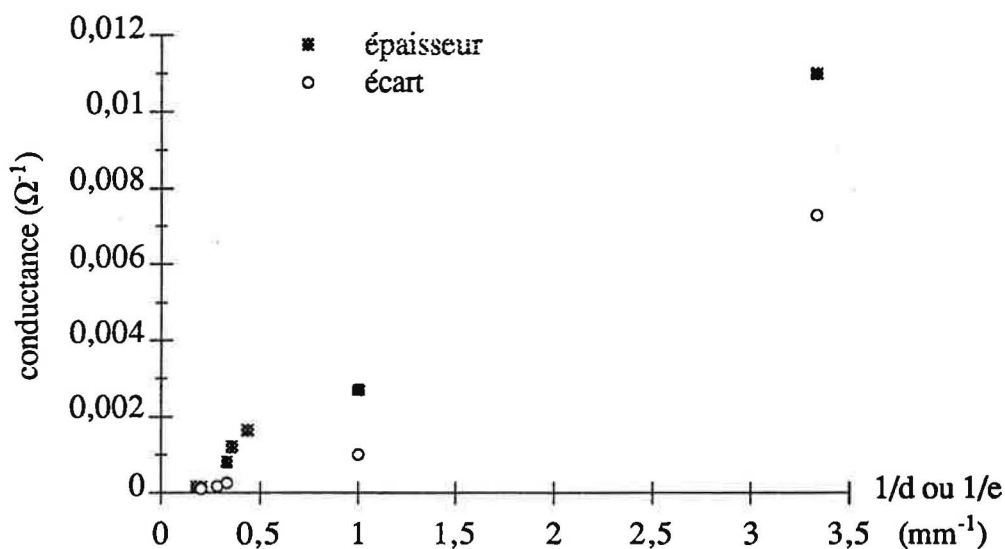


Figure II.24. : influence de l'épaisseur (sandwich) et de l'écart entre électrodes (coplanaires) sur la conductance électrique mesurée sous air à 400°C.

Il est donc possible de calculer l'épaisseur de matériau qui intervient dans le cas d'un échantillon à géométrie coplanaire. La valeur de e ainsi obtenue est de 2,25 mm. Or, l'épaisseur réelle des échantillons est de 0,5 mm. Ainsi, nous en concluons que tout le volume des échantillons est pris en compte dans les variations de conductance électrique expérimentale, même lorsque les électrodes sont en position coplanaire.

Il a été précédemment observé que dans le cas des compressions isostatiques, la relation entre la conductance et $1/e$ est linéaire. Nous avons alors étudié les relations de la conductance avec $1/e$ dans le cas où les échantillons sont pressés de manière monoaxiale

(échantillons de type c). Mais, nous avons constaté expérimentalement que, dans ce cas, cette relation n'est pas linéaire. Or, la surface S est calculée précisément (surface d'un disque). Ainsi, la conductivité n'est pas constante à l'intérieur de ce type d'échantillon, et cela souligne soit son hétérogénéité, soit la difficulté des gaz à pénétrer au coeur du matériau. Il sera tenu compte de ce fait dans la suite de notre étude (Chapitres III et IV) dans lesquels les échantillons étudiés sont tous obtenus par pressage isostatique.

III.5.2. Mesure de la conductance en fonction de la température de mesure et de l'atmosphère gazeuse

Suite aux résultats précédents, les échantillons que nous allons étudier ici sont obtenus par pressage isostatique. Comme nous l'avons vu dans les études précédentes, l'allure des courbes $G = f(T)$ est essentielle pour le développement des capteurs de gaz, ainsi que pour leurs conditions d'utilisations. L'objectif de ce travail est donc de déterminer si la géométrie d'électrodes a une influence sur les allures des courbes $G = f(T)$ et si cette linéarité entre G et $1/e$ ou $1/d$ est toujours vraie. Les variations de conductance sont mesurées en descente de température sous alcool, CO et CH_4 , les valeurs sont relevées à 220°C pour l'alcool, à 400°C pour le CO et à 500°C pour le CH_4 .

Les variations du maximum de conductance avec l'inverse de l'épaisseur ne sont pas linéaires (figure II.25.). Ce fait semble souligner soit l'hétérogénéité du matériau, soit la difficulté des gaz à pénétrer au coeur du matériau. Dans le cas d'un échantillon à électrodes coplanaires, la variation de la conductance avec l'inverse de la distance entre les électrodes est linéaire.

Pour les échantillons de type a et b, sous alcool humide ou sec, nous avons constaté que l'allure de la courbe $G = f(T)$ n'est pas modifiée par la variation de l'épaisseur de l'échantillon ou par la variation de la distance entre les électrodes. Sous méthane, les courbes de conductance $G = f(T)$ évoluent peu. Par contre sous CO humide, l'augmentation de l'épaisseur ou de la distance entre les électrodes induit un déplacement du maximum de conductance de 400°C vers 200°C. Au contraire, sous CO sec, le maximum se maintient à 200°C.

Il serait certainement judicieux d'étudier plus précisément l'influence d'une part de la géométrie d'électrodes (coplanaire ou sandwich) et d'autre part de la distance ou de l'épaisseur entre électrodes. L'approfondissement de ce point permettrait d'apporter une connaissance plus fine de la diffusion des gaz dans le matériau. Dans le travail présenté dans cette thèse, nous nous sommes limités à l'étude d'échantillons à géométrie fixée et déterminée.

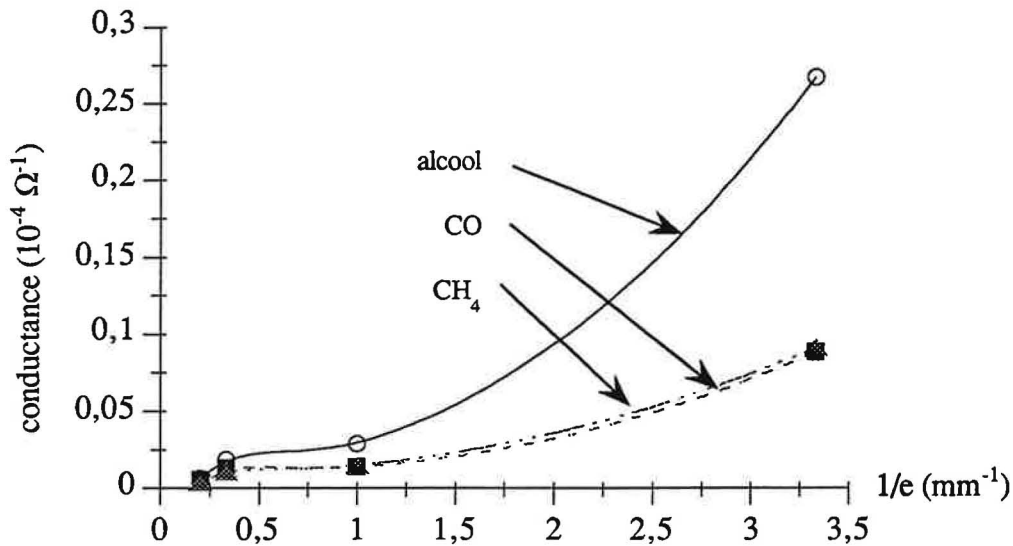


Figure II.25. : influence de l'épaisseur des échantillons sur la conductance mesurée sous différents gaz (échantillons sandwichs de type b).

III.6. Etude par impédance complexe. Effet de grains et de joints de grains

L'évolution de la taille des grains avec le recuit indique qu'au cours de ce procédé, les petits grains disparaissent peu à peu et que les contacts entre grains s'améliorent. Sur le recuit à 1200°C, des joints de grains sont visibles. Or, l'impédance complexe est une technique expérimentale qui permet de séparer, théoriquement, l'effet du grain et du joint de grain. Notre objectif, à travers cette étude, a été de tenter de mettre en évidence des différences au niveau du grain et du joint de grain, lorsque l'échantillon est recuit à 600°C et à 1200°C.

Cette étude est réalisée sous oxygène et sous gaz. Sous gaz, les mesures sont faites à plusieurs températures de mesure, comprises entre 500°C et la température ambiante.

III.6.1. Principe de la mesure (Thèse DESSEMOND)

Une tension alternative de faible amplitude (quelques dizaines de mV) est appliquée à l'échantillon. Cette tension est à fréquence variable. Le courant correspondant est alors mesuré et on en déduit la variation de l'impédance en fonction de la fréquence (figure II.26.). L'impédance est représentée dans le plan complexe de Nyquist : $-Im(Z) = f(Re(Z))$ (figure II.27.). La gamme de fréquence utilisée couramment est comprise entre 10 et 10⁷ Hz. Les diagrammes d'impédance, dans ce plan complexe sont représentés par des demi-cercles.

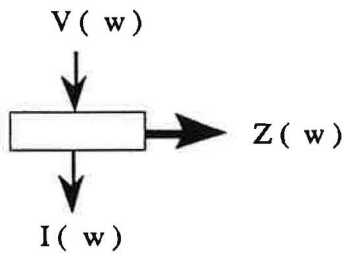


Figure II.26. : principe de la mesure d'impédance complexe (d'après la thèse de DESSEMOND).

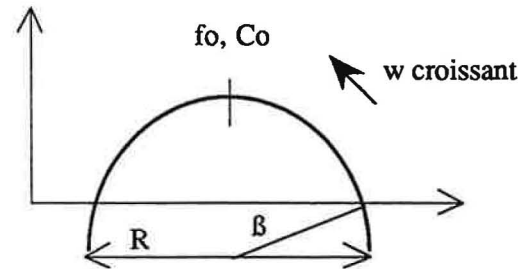


Figure II.27. : paramètres caractéristiques d'un diagramme d'impédance complexe.

Pour chacun des cercles, les paramètres caractéristiques sont :

- résistance R
- fréquence de relaxation f_0 , tel que $RC_0\omega_0 = 1$ ($\omega = 2\pi f$)
- angle de décentrage β
- capacitance moyenne C_0 .

Généralement, les diagrammes d'impédance complexe sont constitués d'une succession de demi-cercles. Comme cela a été noté dans la figure précédente, ces cercles peuvent être plus ou moins décentrés. Chacun d'entre eux, théoriquement, peut être attribué à un phénomène particulier. Le cercle n° 1 (figure II.28.) est caractéristique du grain. Sa fréquence de relaxation est très élevée ($f_{0g} \geq 10^6$ Hz pour la zircone yttrée). Les cercles n° 2 et 3 sont dus à des effets bloquants, c'est-à-dire la porosité et les joints de grains. Le cercle n° 4 est caractéristique de l'interface électrodes-matériau ($f_{0i} < 1$ Hz pour la zircone yttrée).

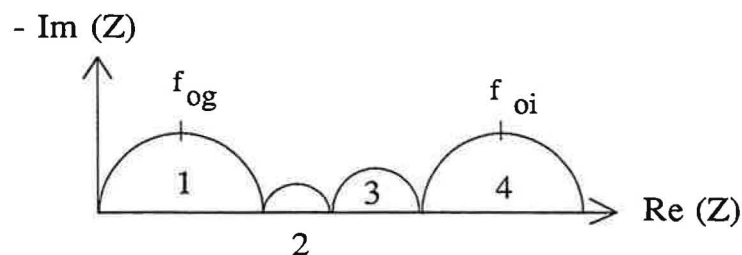


Figure II.28. : diagramme d'impédance complexe.

Dans l'absolu, et pour quelques cas particuliers, il est possible de séparer la contribution du grain et du joint de grain. Notre hypothèse de travail, au vu des résultats observés dans les paragraphes précédents, est que le SnO_2 recuit à 600°C contient peu de joints de grains. Par contre, il existe des barrières de potentiel au niveau des contacts entre grains qui ont une forte contribution à la conductance totale. Par contre, le SnO_2 recuit à 1200°C est un matériau contenant un grand nombre de joints de grains, sans barrière de potentiel.

La mesure en tension continue qui est habituellement utilisée prend en compte l'ensemble de ces phénomènes. C'est $G_t = 1/R_t$ qui est mesurée.

III.6.2. Résultats expérimentaux

Quelques expériences ont été conduites au laboratoire de Saint-Etienne avec un analyseur HP 4192 (10 Hz - 13 MHz) et une cellule de mesure de type n° 1. Les échantillons ont été étudiés sous alcool et monoxyde de carbone. Des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C ont été étudiés, pour tenter de mettre en évidence des différences (figure II.29.). L'ensemble des résultats obtenus n'est pas très cohérent : certains de ces diagrammes ne sont pas des demi-cercles. Il n'apparaît pas de différence significative entre les deux types d'échantillons.

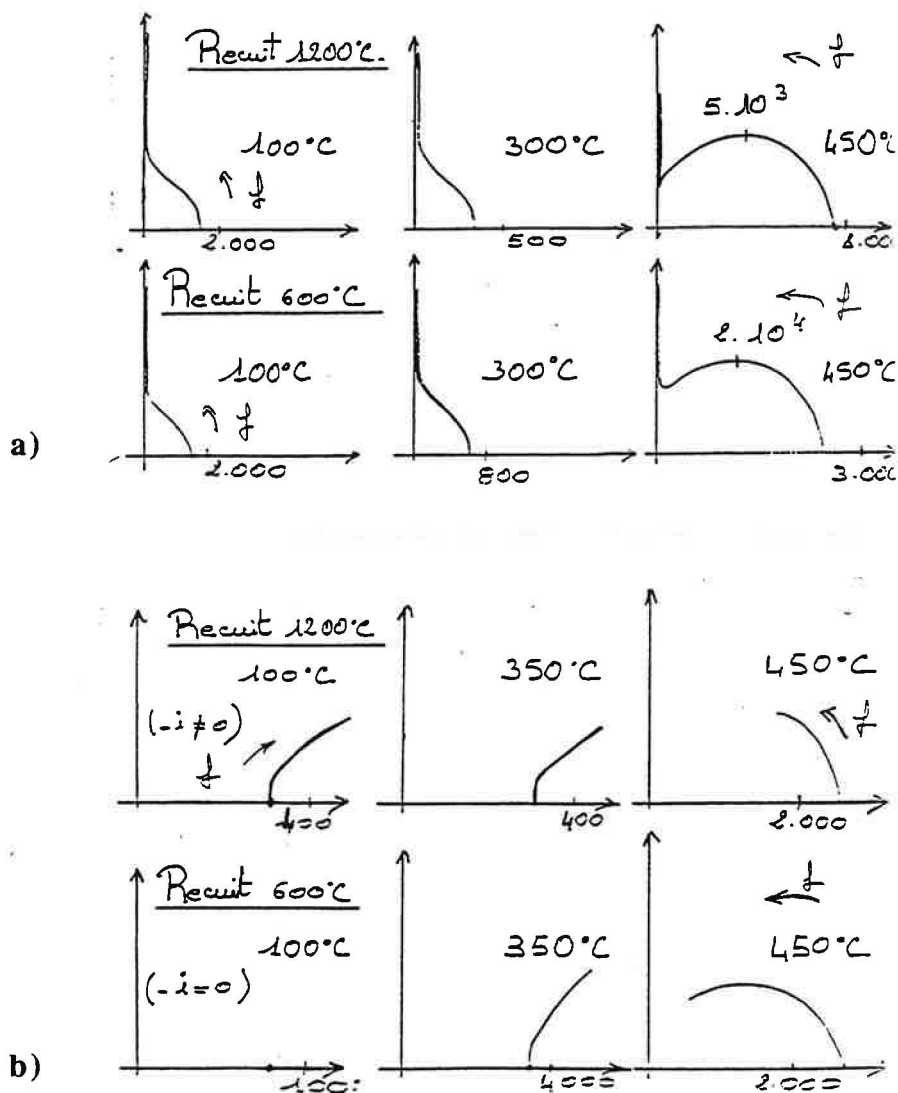
Afin de déterminer l'origine de ces incohérences, un échantillon recuit à 1200°C a été étudié au laboratoire L.I.E.S. de l'I.N.P.G., sous oxygène à 100°C . Après la mise au point de conditions expérimentales satisfaisantes, le diagramme obtenu pour cet échantillon est comparé au diagramme obtenu sur notre installation (figure II.30.).

Il apparaît de grandes différences entre les deux, notamment dans la forme de la courbe, mais aussi dans la valeur de la fréquence de relaxation.

Il s'avère donc que les résultats sont complexes et peu exploitables, pour plusieurs raisons :

- Limite de sensibilité de l'appareillage (le SnO_2 est trop conducteur).
- Problème de blindage de l'installation (qui provoque des phénomènes parasites).
- La fréquence de relaxation du grain est supérieure à 13 MHz.

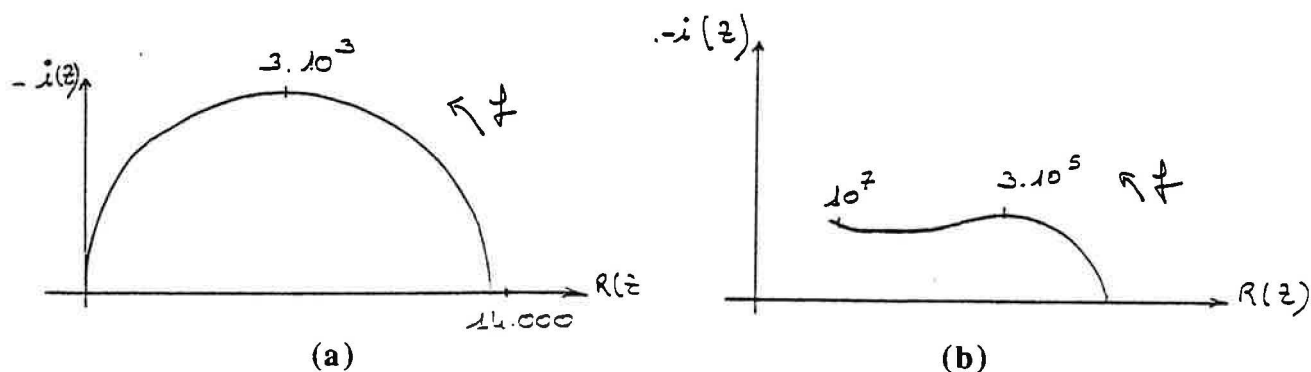
Il serait probablement très intéressant de reprendre cette étude et de l'approfondir, mais sous certaines conditions, comme par exemple de reconditionner l'installation pour éliminer les parasites, ou d'utiliser une géométrie d'électrodes telle que la résistance totale soit toujours supérieure à $10^4 \Omega$ au moins.



Figures II.29a. et b. : diagrammes d'impédance obtenus en isotherme à diverses températures, pour des échantillons recuits à 600°C et 1200°C.

(a) sous CO

(b) sous alcool.



Figures II.30a. et b. : diagrammes d'impédance obtenus sous oxygène, en isotherme à 100°C.

(a) mesure effectuée à Saint-Etienne

(b) mesure effectuée au L.I.E.S. à Grenoble.

III.7. Conclusions

Le procédé de recuit modifie les propriétés texturales, morphologiques et électriques du dioxyde d'étain. En mesure isotherme, la conductance électrique mesurée sous air augmente lorsque la température de recuit s'élève de 600°C à ~ 1000°C. Puis, lorsque la température de frittage dépasse 1000°C-1100°C, la conductance diminue. Ce même phénomène est observé sous alcool et sous monoxyde de carbone, la conductance électrique étant alors relevée à 220°C et à 400°C respectivement, en cours de balayage de température.

La géométrie des électrodes a une faible influence sur les propriétés électriques de nos matériaux, lorsque ceux-ci sont obtenus par pressage isostatique. Qu'elles soient disposées de manière coplanaire ou sandwich, l'allure des courbes $G = f(T)$, ainsi que les mesures en isotherme sous air ne sont pas modifiées. Ainsi, l'emploi d'une structure coplanaire est correct pour les phénomènes observés.

Le rôle de la vapeur d'eau apparaît comme un facteur essentiel dans l'étude de la forme des courbes, notamment par rapport à la géométrie d'électrodes sous monoxyde de carbone. De manière globale, pour tous les types d'échantillons et sous alcool ou monoxyde de carbone, la vapeur d'eau induit une forte augmentation de la conductance électrique.

L'allure des courbes $G = f(T)$ est modifiée par le recuit. Ces courbes présentent deux maximums de conductance, à 220°C et 400°C sous alcool et sous monoxyde de carbone. Le maximum à 400°C est favorisé par l'accroissement de la température de recuit.

IV. Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons tenté de mettre en évidence des liens entre :

- la température de recuit et la taille des grains ou la porosité des échantillons,
- la température de recuit et la conductance électrique sous air en isotherme ou sous gaz en descente de température.

Nous avons observé que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de recuit de 600°C à 1200°C et que les petits grains disparaissent au cours de ce

processus. Simultanément, la surface spécifique des échantillons diminue de 7 m²/g à 2 m²/g environ, et le rayon moyen des pores s'accroît de 20 nm à 70 nm environ.

Les variations de la conductance en fonction de la température de recuit, à températures données (400°C pour les mesures sous air, à 220°C et 400°C sous alcool et monoxyde de carbone respectivement, 500°C sous méthane) sont des courbes présentant un maximum vers 1000°C. Deux modes de pressage ont été étudiés et les résultats sont similaires pour les deux. De même, nous avons montré expérimentalement que la géométrie des électrodes avait peu d'influence sur les variations électriques étudiées.

Pour un échantillon recuit à une température donnée entre 600°C et 1200°C, la variation de la conductance électrique mesurée en descente de température est modifiée par l'atmosphère gazeuse environnante. Ainsi, sous alcool et sous monoxyde de carbone, deux pics de conductance à deux températures de mesure ont été mis en évidence à 220°C et 400°C. L'intensité de l'un par rapport à l'autre varie avec la température de recuit. Par contre, sous méthane, la variation de la conductance électrique mesurée au cours de la descente de la température de mesure est continûment décroissante.

Ainsi, la température de recuit des échantillons est un paramètre essentiel à prendre en compte pour l'étude de ce matériau, et donc, pour les capteurs de gaz à base de SnO₂. Il importe de connaître l'influence de ce paramètre de manière à pouvoir optimiser au mieux la sensibilité et la sélectivité des capteurs.

CHAPITRE III

Etude des lois de pression

Au cours de ce chapitre, nous étudierons les variations de conductivité électrique et de masse des échantillons de dioxyde d'étain sous divers gaz. L'objectif est tout d'abord de définir les lois de pression de la conductance, notamment sous oxygène et vapeur d'eau. En effet, comme cela a été vu au cours du Chapitre I, de grandes disparités ont été observées dans les études bibliographiques : les lois de pression expérimentales diffèrent d'un auteur à l'autre. Ces résultats seront ensuite validés par des études thermogravimétriques, faites dans les mêmes conditions de mesure. Ultérieurement (Chapitre V), l'ensemble de ces résultats sera exploité pour la définition d'un modèle permettant d'expliquer le comportement du dioxyde d'étain.

I. Description de l'appareillage. Procédure opératoire

1.1. Description de l'appareillage

Un système particulier de mesure a été développé. Le système permet d'effectuer des mesures de conductance électrique et de masse, simultanément, et sous pression d'oxygène contrôlée et de faible valeur (figure III.1a.).

La thermobalance est une thermobalance Setaram MTB 10^{-8} électronique à fléau. La sensibilité maximale est de 1 μg . Les expérimentations sont effectuées en isotherme et en atmosphère statique. La mesure de la variation de masse est de type différentielle : l'un des deux tubes sert de référence et ne contient pas d'échantillon.

La mesure de la conductance nécessite la mise au point d'un porte-échantillon particulier. En fait, le principe de cette mesure est identique à celui décrit au Chapitre II, mais la disposition des pointes d'or a été adaptée à un four vertical (figure III.1b.). Les conditions de mesure sont identiques à celles utilisées pour la masse. Les échantillons utilisés pour les mesures de conductance ont des électrodes à géométrie coplanaire. La distance entre les électrodes et la taille des échantillons sont toujours les mêmes. Tous les échantillons testés ont subi une compression isostatique. Nous avons vérifié, dans certains cas (aux températures de mesure de 500°C et 600°C, et sous oxygène) que les échantillons obtenus par pressage monoaxial donnent les mêmes résultats que les échantillons obtenus par pressage isostatique.

Dans la suite de ce travail, il a été décidé d'orienter notre étude expérimentale vers les échantillons obtenus par pressage isostatique.

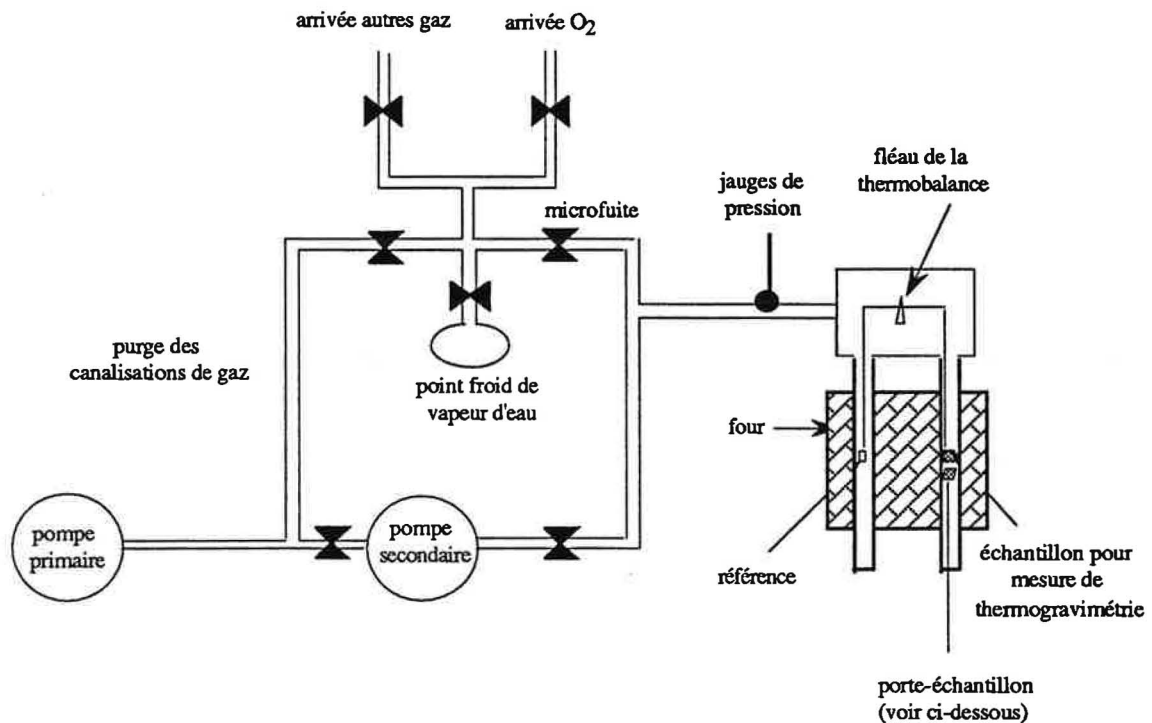


Figure III.1a. : schéma de l'installation pour les mesures de thermogravimétrie et conductance.

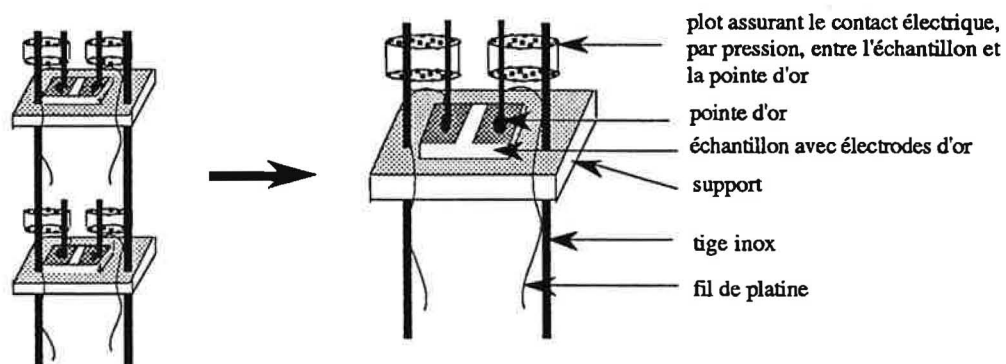


Figure III.1b. : schéma du porte-échantillon utilisé pour les mesures de conductance.

Toutes les mesures sont effectuées en statique, c'est-à-dire sans circulation de gaz. Le porte-échantillon développé ici permet de faire des mesures électriques sur deux échantillons en même temps, ce qui permet de comparer deux échantillons différents dans les mêmes conditions de mesure, ou bien de vérifier la reproductibilité des mesures.

La pression de vapeur d'eau est générée par un ballon thermostaté contenant de l'eau. La pression de la vapeur d'eau est proportionnelle à la température du bain thermostaté. Les autres gaz qui sont étudiés (O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2) sont conditionnés en bouteille, d'origine commerciale. Leur pression est mesurée par l'intermédiaire de jauges, et leur introduction contrôlée à l'aide d'une vanne microfuite.

Le méthane et l'hydrogène ne sont pas purs. Ils sont dilués dans de l'azote, pour des raisons de sécurité (explosimétrie). Le méthane est dilué à 5 %, l'hydrogène à 4,4 %.

Cette enceinte de mesure est équipée d'un groupe de vide secondaire. Cela permet de la maintenir sous vide dynamique, la pression limite est de l'ordre de 2.10^{-9} atm. Les introductions des gaz se font par l'intermédiaire de vannes, avec un système de mesure de la pression.

Ce dispositif permet d'effectuer des lois de pression, dans des conditions isothermes. Par loi de pression, on définit les variations de la conductance électrique ou de la masse, en fonction de la pression d'un gaz donné. Cette loi peut être obtenue en l'absence de tout autre gaz, ou en présence d'un autre gaz dont la pression est fixée. Les variations de conductivité électrique seront tracées en diagramme log-log, et la valeur de la pente, s'il y a linéarité est $-1/n$.

1.2. Procédure opératoire

Après vérification de la tenue en vide de cette installation, il s'agit de déterminer une procédure opératoire telle que nous ayons la certitude de définir un état de référence avant chaque expérimentation. Un état de référence est un état de surface du SnO_2 que l'on peut reproduire et qui est donc maîtrisé. Les expériences de thermodésorption ont permis de définir une procédure de standardisation des échantillons, qui puisse être transposée dans la thermobalance :

- Montée à $650^{\circ}C$, avec une rampe de température de $25^{\circ}C/min$, et suivi d'un palier de 15 min, sous vide secondaire.
- Stabilisation à la température de mesure ($600^{\circ}C$ ou $500^{\circ}C$ ou $300^{\circ}C$) sous vide secondaire.
- Mesure de conductance en fonction de la pression de gaz, en isotherme.

Pour un domaine de température allant de la température ambiante à 700°C, les thermogrammes obtenus avec ou sans échantillon sont semblables entre eux. Cette procédure expérimentale n'induit donc aucune adsorption d'espèces à la surface du dioxyde d'étain.

La mesure de conductance en fonction de la pression de gaz s'effectue selon une procédure opératoire rigoureuse, le dioxyde d'étain étant un matériau extrêmement sensible à l'action des gaz. Avant toute introduction, les canalisations des gaz sont purgées, de manière à éviter le plus possible les problèmes de pollution dus à l'atmosphère environnante. Les mesures de masse et de conductance en fonction des pressions sont faites par incrémentation. Il a été auparavant vérifié que les résultats sont semblables si l'échantillon est remis sous vide avant chaque mesure de pression.

Les domaines de pression utilisés varient suivant le gaz. La pression d'oxygène varie de 10^{-3} atm jusqu'à la pression atmosphérique. La pression de vapeur d'eau varie dans un domaine plus limité, compris entre 1.10^{-3} et $2,5.10^{-2}$ atm. Il en est de même pour l'hydrogène (pression du gaz pur). La pression de méthane (gaz pur) varie dans le même domaine de pression que l'eau, pour des raisons de sécurité.

Pour la masse, la pression minimale doit être de 1.10^{-2} atm, et la pression maximale est de 0,3 atm environ. Ceci est dû au fait que, travaillant dans un domaine de très grande sensibilité, les phénomènes de perturbation qui apparaissent entre 0,001 et 0,01 atm deviennent prépondérants par rapport au phénomène observé. Ils nous conduisent à des résultats incohérents. Ces phénomènes sont provoqués par des chocs moléculaires et sont connus du fabricant. La contrainte sur la pression maximale provient de l'importance du bruit de fond au-delà de cette valeur, provoquant une grande amplitude des oscillations et donc une grande incertitude sur la valeur de la prise de masse.

II. Etude des lois de pression sous oxygène et vapeur d'eau. Variation de la conductance

Trois températures de mesures ont été étudiées : 300°C, 500°C et 600°C.

Historiquement, et suite à l'étude concernant les variations de la conductance en fonction de la température de mesure faisant apparaître des pics de conductance sous circulation de gaz vers 300°C, les premières lois de pression ont été faites à 300°C.

A la suite de l'étude de la conductance électrique présentée au Chapitre II, nous avons décidé d'étudier les lois de pression sur des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C. En effet, au cours du passage de la première à la deuxième température de recuit, nous avons constaté une modification de la texture et de la morphologie des échantillons, mais aussi une modification des courbes $G = f(T)$. Ainsi, afin de mieux discerner les effets relatifs à la texture et aux caractéristiques intrinsèques du matériau, il nous a paru judicieux de focaliser cette étude sur les deux températures de recuit citées ci-dessus.

Les résultats expérimentaux sont représentés en courbe $\log(G) = f(\log P_{O_2})$ ou $(\log P_{\text{gaz}})$, sauf cas particulier. Si cette variation est linéaire, la valeur de la pente est donnée par $-1/n$, et les valeurs de n sont données.

Notre attention, au cours de ce travail, porte essentiellement sur les valeurs de la pente, et non pas sur la valeur absolue de la conductance. Comme cela a été vu au Chapitre II, la valeur de la conductance est dépendante du facteur géométrique, et cette dépendance entre la conductance et la conductivité est linéaire pour des échantillons obtenus par pressage isostatique et à électrodes coplanaires. C'est pourquoi tous les résultats présentés concerneront les variations de conductance. Néanmoins, une attention particulière a été accordée à la géométrie des électrodes, en maintenant une distance constante entre elles.

Quelques résultats, notamment en isotherme à 600°C, sont obtenus dans une autre installation, dont le principe de fonctionnement est proche de celui qui a été décrit précédemment. Ces résultats seront mentionnés, sur les figures, par une astérisque après le nom de l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous n'utilisons pas l'unité légale de pression, qui est le Pascal, mais l'atmosphère. En effet, pour les calculs qui seront effectués par la suite, l'unité nécessaire est l'atmosphère. Dans le cas contraire, il aurait fallu tenir compte de l'activité des gaz et de la concentration de toutes les espèces. C'est pourquoi ce choix a été fait.

II.1. Mesures à 300°C et à 500°C

Les résultats obtenus à 300°C sous oxygène sont présentés sur les figures III.2. et III.3. Ces mesures sont faites sur 3 échantillons différents obtenus à partir de poudre PROLABO et appelés éch 1, éch 2 et éch 3.

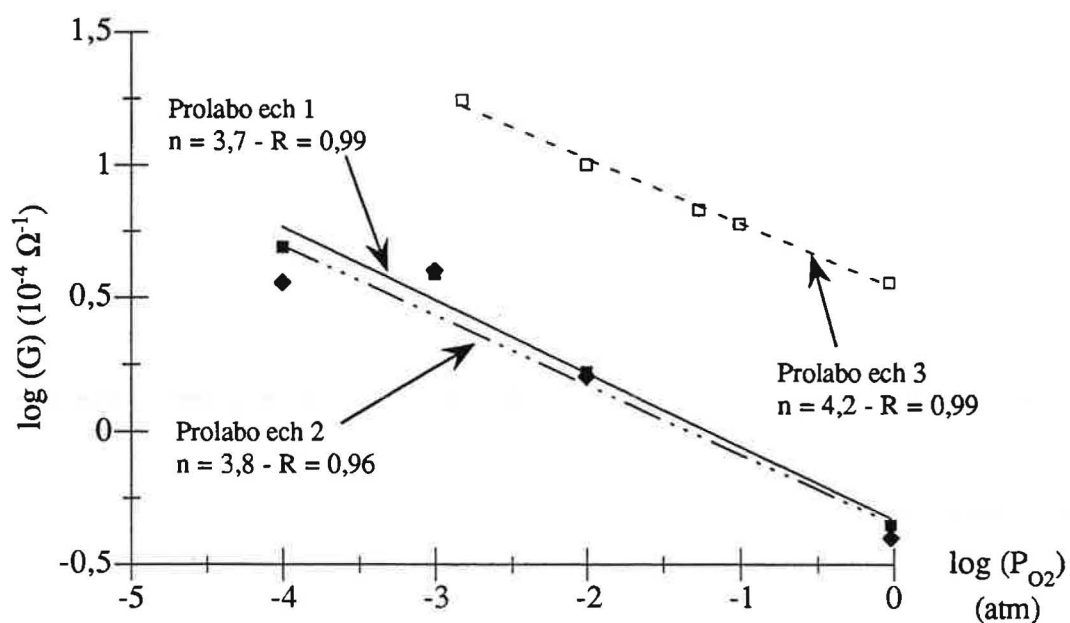


Figure III.2. : loi de pression sous oxygène pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 300°C. R est le coefficient de régression linéaire.

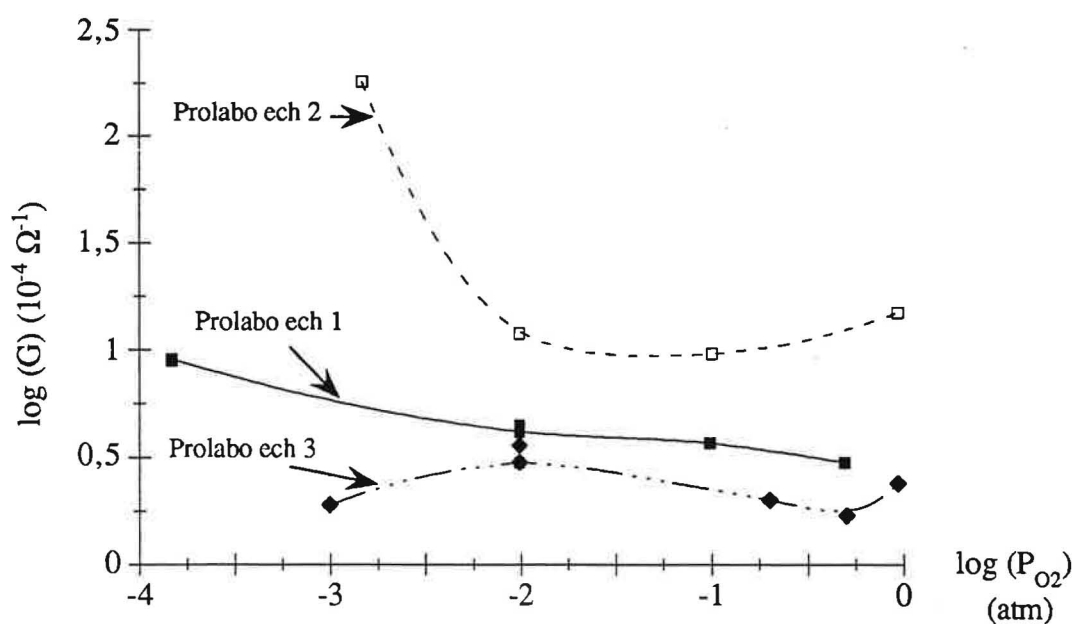


Figure III.3. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 1200°C, la température de mesure est de 300°C. R est le coefficient de régression linéaire.

Les valeurs de n obtenues pour un échantillon à 600°C sont comprises entre 3,1 et 4,4, quelle que soit l'atmosphère gazeuse. Les coefficients de corrélation linéaire sont assez faibles. Les points expérimentaux obtenus pour un échantillon recuit à 1200°C sont assez incohérents entre eux. De plus, le temps nécessaire pour obtenir une mesure stable ou quasi-stable est très long (une vingtaine d'heures).

Ainsi, au vu de ces résultats, les mesures effectuées en isotherme à 300°C ne semblent pas exploitables à ce jour. Nous reviendrons plus tard sur l'éventuelle signification de ces résultats. C'est pourquoi la température de mesure est maintenant fixée à 500°C. Dans un premier temps, ces mesures sont faites sous oxygène. Etant donné qu'il existe peu de bibliographie concernant les lois de pression et que, de plus, les résultats sont dispersés, ces expériences sont conduites sur plusieurs échantillons. La poudre d'origine peut être d'origine Prolabo ou H.T.C., et plusieurs échantillons de chaque poudre ont été testés, pour les deux températures de recuit étudiées (figure III.4.). Le chiffre qui suit l'indication de l'origine de la poudre est le numéro de l'échantillon. Un même échantillon peut être étudié sous différentes atmosphères gazeuses. Dans ces conditions de mesure, les temps de stabilisation sont plus faibles que précédemment (une dizaine d'heures environ). Le temps de stabilisation est le temps au bout duquel les variations de la conductance avec le temps deviennent très faibles (quasi rectilignes). Les valeurs de conductance obtenues sont toujours relevées au bout du même temps : 7 h. Ceci permet d'obtenir 2 points expérimentaux par jour. Compte tenu du temps nécessaire à la mise sous vide du système et à la stabilisation de la valeur de la conductance et de la masse sous vide, le temps nécessaire pour obtenir une loi de pression est d'environ 7 jours.

La valeur moyenne de n obtenue pour un échantillon recuit à 600°C est de 4. La valeur moyenne de n pour un échantillon recuit à 1200°C est de 6. Les coefficients de corrélations linéaires sont corrects. Ces valeurs de n sont donc représentatives du matériau de dioxyde d'étain, dont les lois de pression sont étudiées à 500°C. Nous constatons une différence nette pour la valeur de n entre ces deux températures de recuit.

Cette étude en isotherme à 500°C est poursuivie, en étudiant les variations de la conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène, mais cette fois en introduisant une certaine pression de vapeur d'eau (figure III.5.), égales à $5,5 \cdot 10^{-3}$ atm et $1,2 \cdot 10^{-2}$ pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement. Les valeurs de n obtenues sont d'environ 3 et 4 pour chacun des deux types d'échantillons. Là encore, nous constatons que les coefficients de corrélations linéaires sont corrects et que les valeurs de n sont différentes selon la température de recuit. La valeur de n ne semble pas dépendante de la valeur de la pression de vapeur d'eau (figure III.6.).

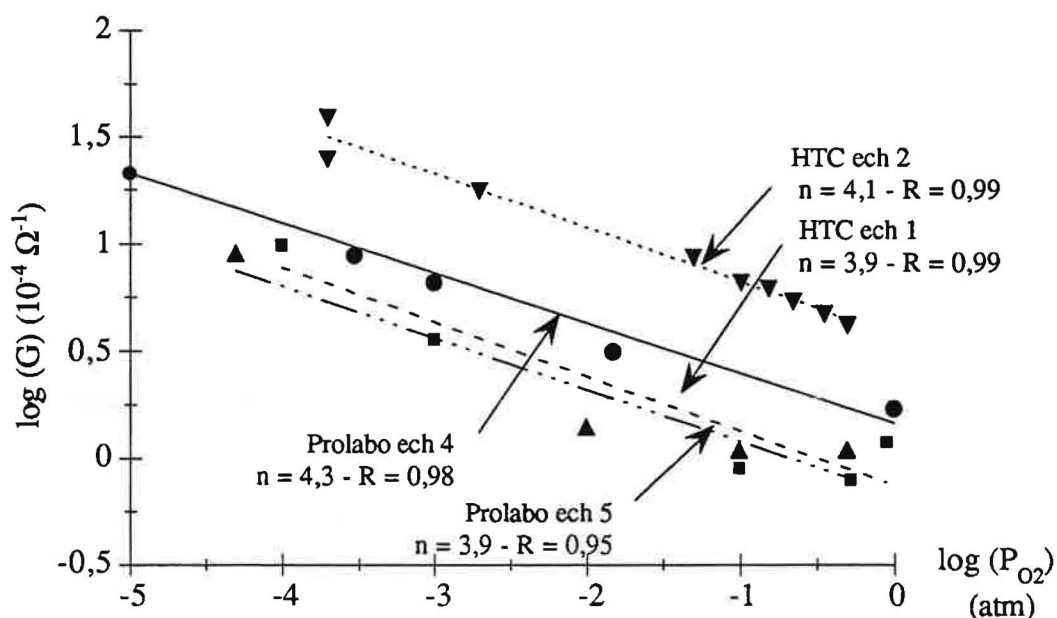


Figure III.4a. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 600°C, d'origine Prolabo ou H.T.C., la température de mesure est de 500°C. R est le coefficient de régression linéaire.

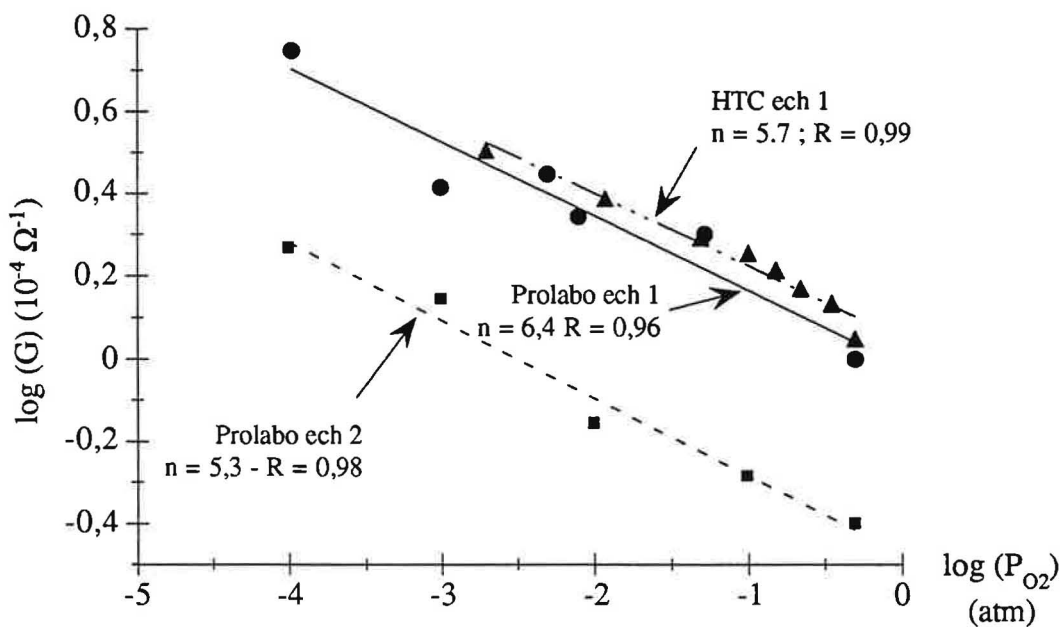


Figure III.4b. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 1200°C, d'origine Prolabo ou H.T.C., la température de mesure est de 500°C. R est le coefficient de régression linéaire.

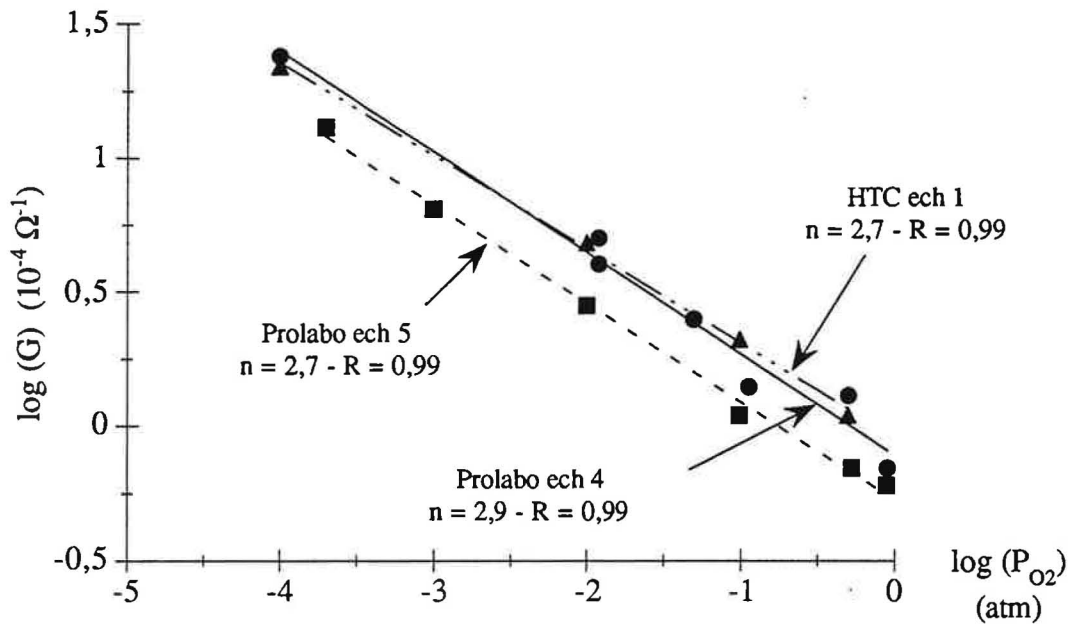


Figure III.5a. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée (0,006 atm) pour un échantillon recuit à 600°C, la température de mesure est de 500°C. R est le coefficient de régression linéaire.

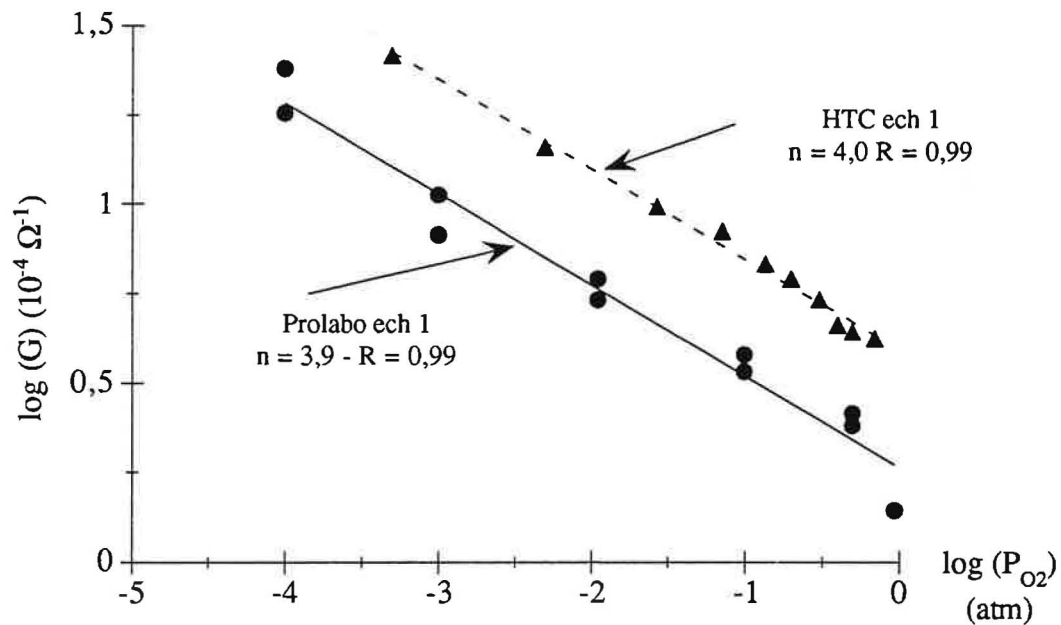


Figure III.5b. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée (0,012 atm) pour un échantillon recuit à 1200°C, la température de mesure est de 500°C. R est le coefficient de régression linéaire.

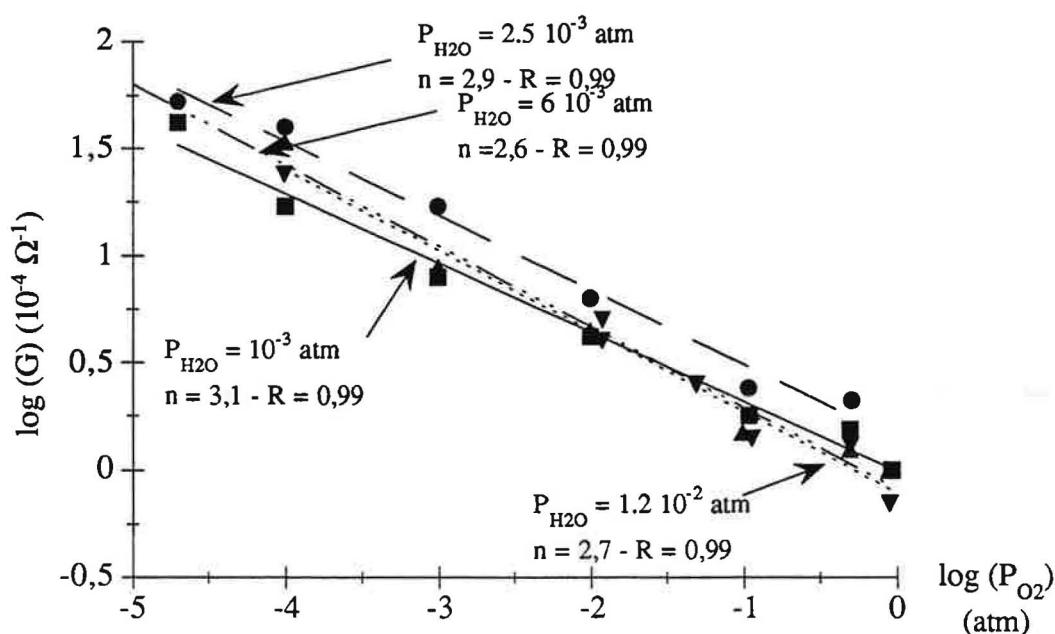


Figure III.6. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée pour un seul échantillon recuit à 600°C, la température de mesure est de 500°C. R est le coefficient de régression linéaire.

Par conséquent, sur la base de ces résultats préliminaires, nous observons que les valeurs des pentes diffèrent selon la température de recuit, que ce soit sous oxygène ou sous oxygène additionné de vapeur d'eau. Par contre, les valeurs de n sont homogènes entre elles, pour un même type d'échantillon. Ainsi, à 500°C, les valeurs de n sous oxygène sec sont de $-1/4$ et $-1/6$ pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement, les valeurs de n sous oxygène en présence de vapeur d'eau sont de $-1/3$ et $-1/4$ pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement.

II.2. Mesures en isotherme à 600°C

Suite aux résultats précédents obtenus en isotherme à 300°C et à 500°C, il a été décidé d'augmenter la température de mesure à 600°C. Dans un premier temps, les expériences sont conduites sous oxygène seul, afin de suivre les modifications de la valeur de n (figure III.7.). De plus, nous avons décidé d'étudier des échantillons provenant seulement de la poudre H.T.C., car, jusqu'à présent, aucune différence de comportement n'a été observée entre les

deux poudres commerciales. Tous les échantillons proviennent de différentes plaques, ils sont recuits et étudiés à des instants différents.

La valeur moyenne de n obtenue est de 5,5 environ, que les échantillons soient recuits à 600°C ou 1200°C. Les valeurs expérimentales sont donc les mêmes pour ces deux types d'échantillons, et les coefficients de corrélations linéaires R sont corrects.

La quasi-stabilisation est obtenue plus rapidement que précédemment. Le temps moyen de stabilisation sous gaz est de 4 h environ. Le recuit à 1200°C nécessite souvent un temps de stabilisation plus long que le recuit à 600°C. Pour obtenir une droite, avec une mise sous vide préalable à l'expérimentation, plusieurs jours sont nécessaires (figure III.8.).

Cette étude à 600°C a été poursuivie, en étudiant les variations de conductance en fonction de la pression d'oxygène, et la pression de vapeur d'eau est égale à 6.10^{-3} atm (figure III.9.). Les valeurs des moyennes de n sont de 4,3 et 4, pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement. Là aussi, il s'agit de plusieurs échantillons différents, provenant de plaques différentes, et étudiés à des moments différents. Sur un même échantillon, recuit à 600°C et recuit à 1200°C, plusieurs pressions de vapeur d'eau ont été fixées (figure III.10.). Les lois de pression d'oxygène obtenues ont des valeurs de n qui ne semblent pas dépendre de la valeur de la pression de vapeur d'eau.

L'étape suivante consiste donc à étudier les variations avec la pression partielle d'eau, la pression d'oxygène étant fixée. La valeur de la pression d'oxygène ne doit pas être trop élevée ($\leq 5.10^{-2}$ atm), sinon la vapeur d'eau ne peut pas diffuser à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les résultats sont présentés sur la figure III.11., et ils sont obtenus pour une pression d'oxygène égale à 10^{-2} atm et sur des échantillons différents. Le recuit à 600°C ne semble pas présenter de variation de conductance électrique avec la pression de vapeur d'eau. Il sera considéré comme indépendant. Par contre, la conductance électrique du recuit à 1200°C diminue lorsque la pression partielle d'eau augmente. Afin de confirmer ces résultats, deux pressions d'oxygène différentes ont été étudiées (10^{-2} et 5.10^{-2} atm), sur un même échantillon (figure III.11.).

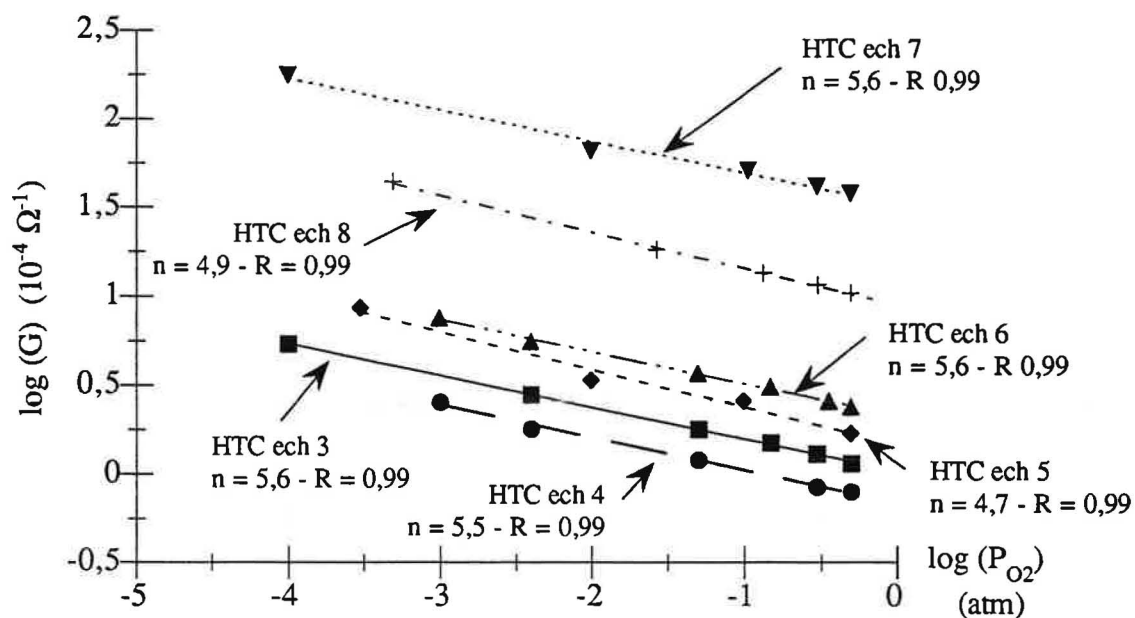


Figure III.7a. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

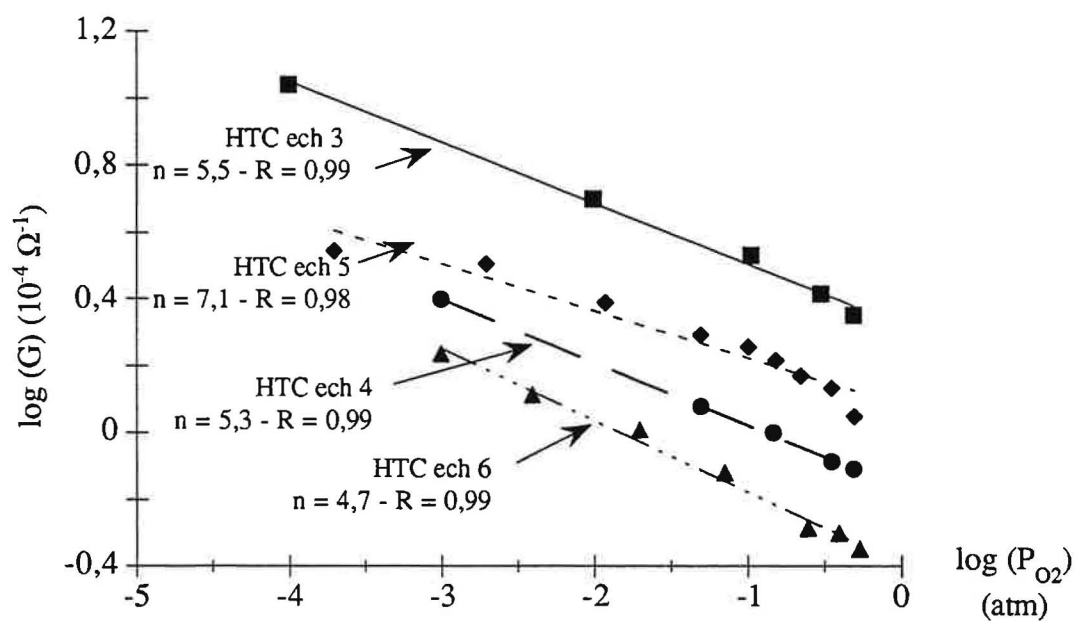


Figure III.7b. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 1200°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

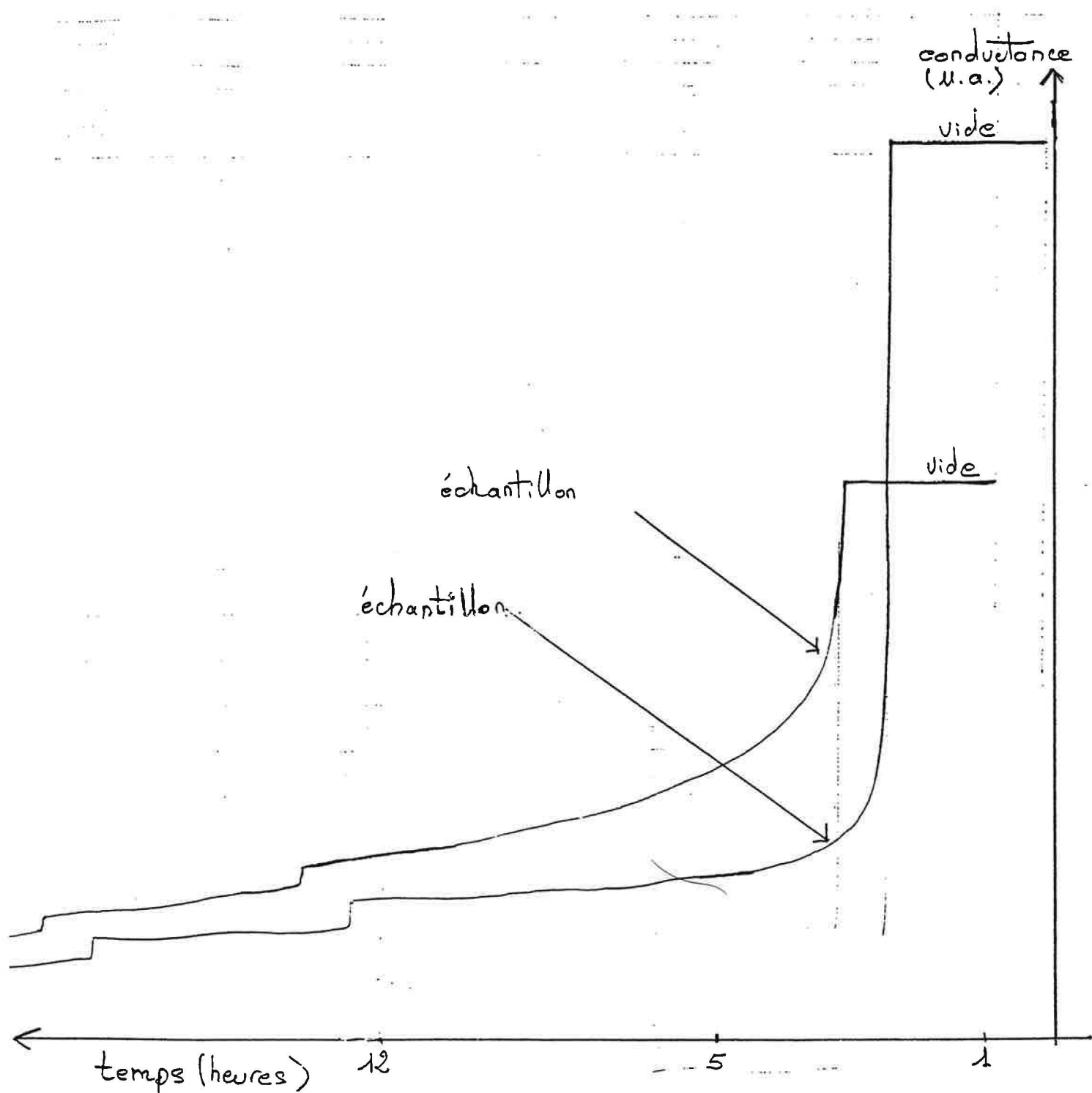


Figure III.8. : variation de la conductance en fonction du temps pour un échantillon recuit à 600°C et à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

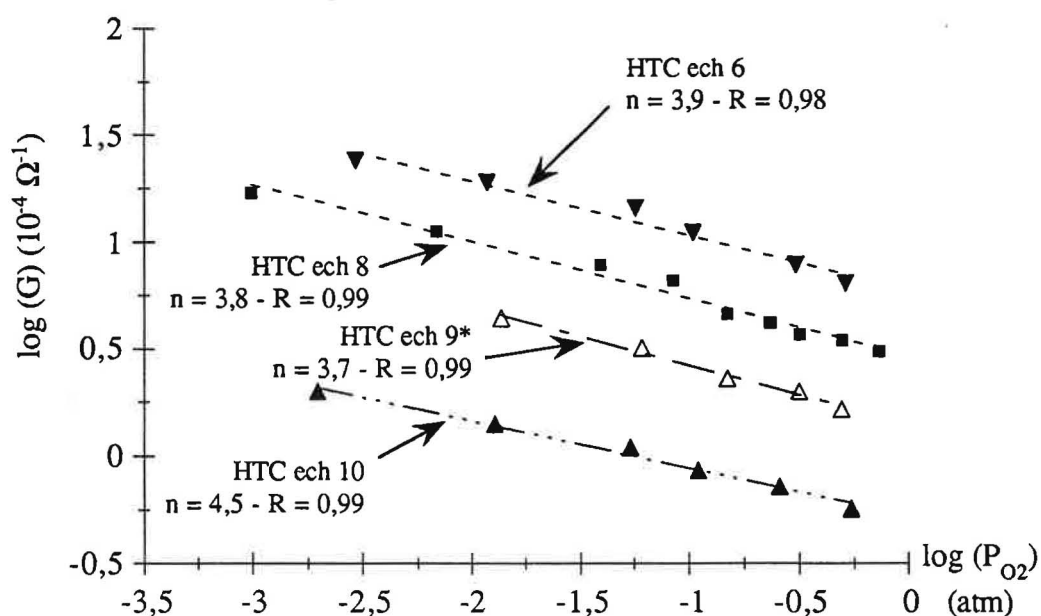


Figure III.9a. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée (0,006 atm) pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

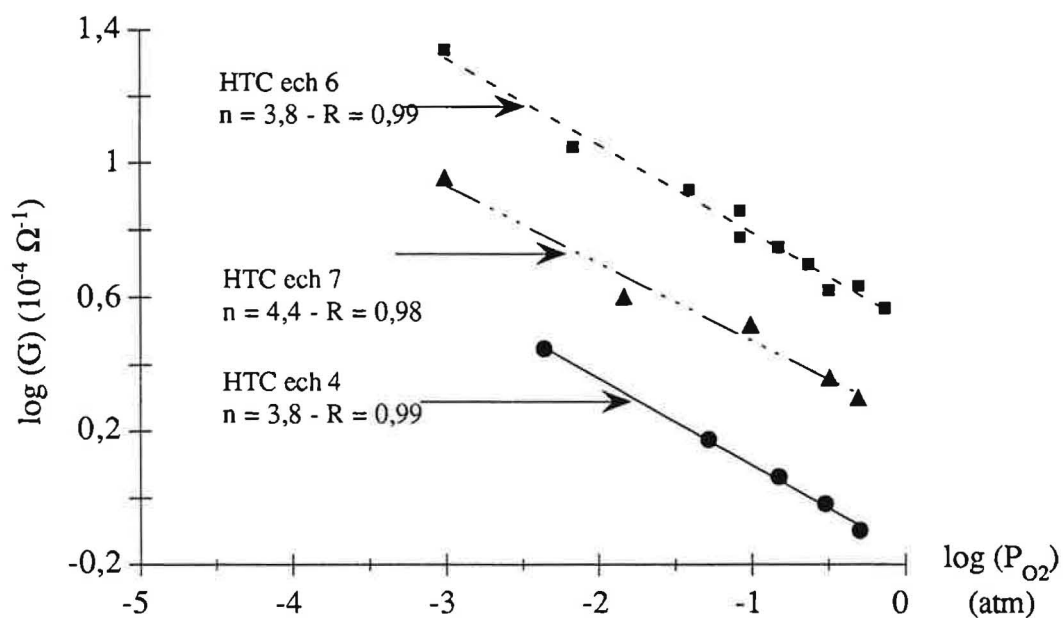


Figure III.9b. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée (0,006 atm) pour des échantillons recuits à 1200°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

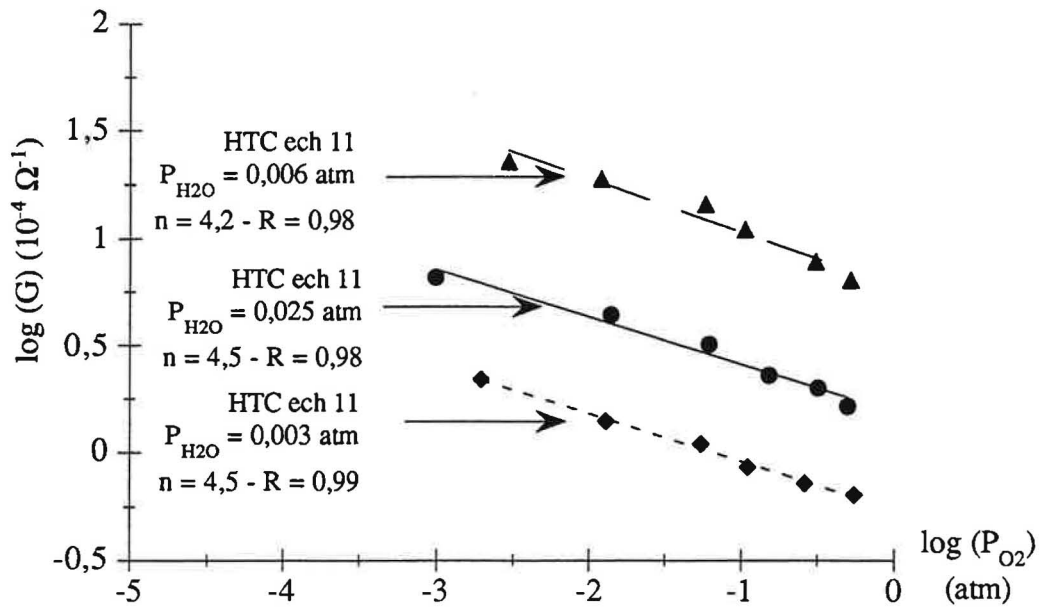


Figure III.10a. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée pour un seul échantillon recuit à 600°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

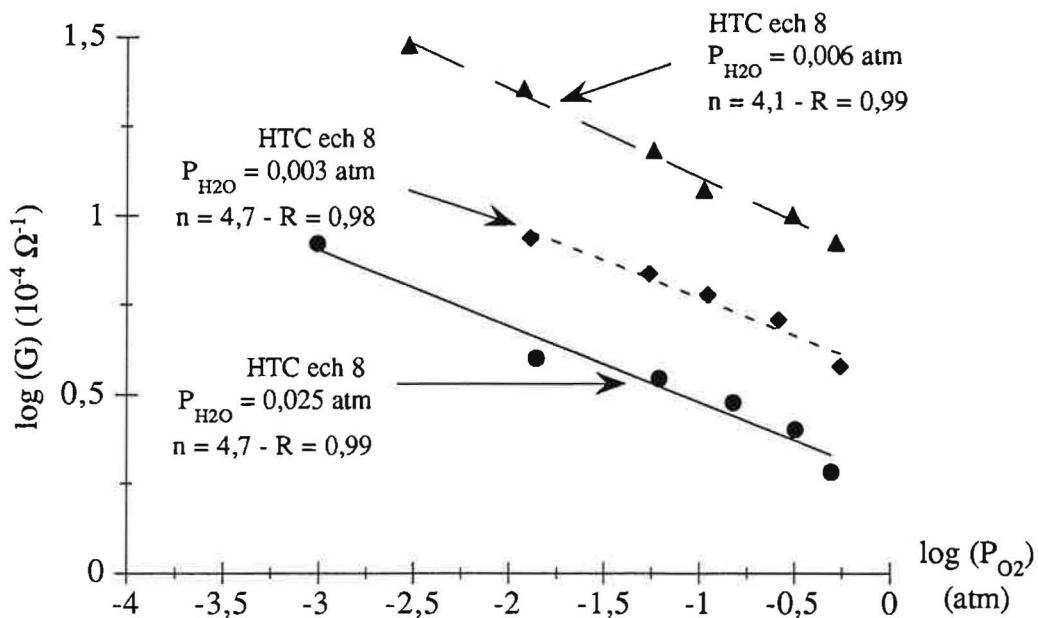


Figure III.10b. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression de vapeur d'eau fixée pour un seul échantillon recuit à 1200°C, la température de mesure est de 600°C. R est le coefficient de corrélation linéaire.

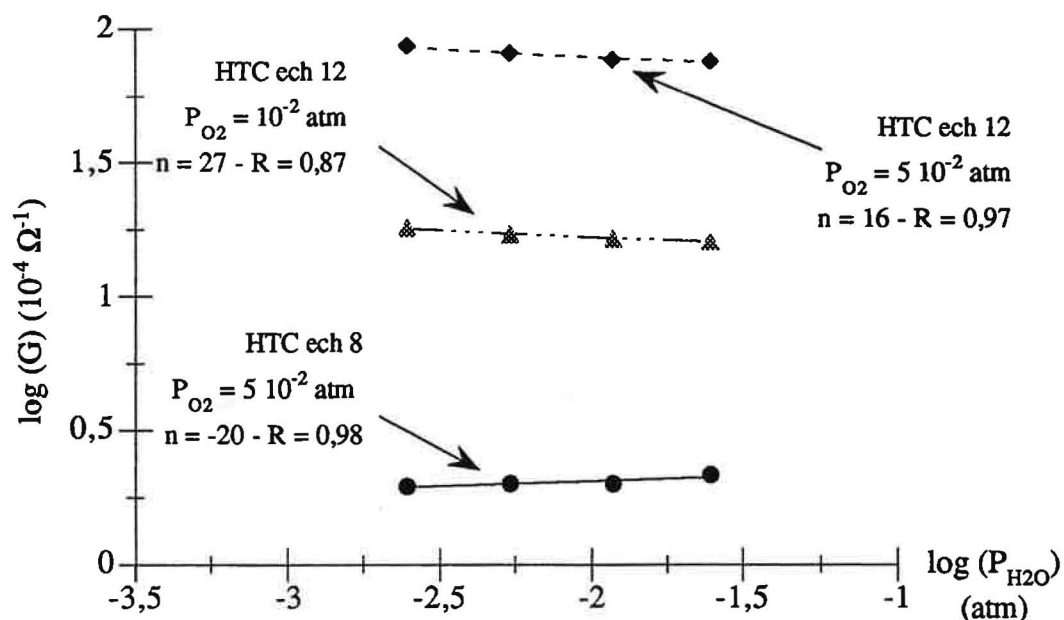


Figure III.11a. : loi de pression vapeur d'eau additionnée d'une pression oxygène fixée pour des échantillons recuits à 600°C, en isotherme à 600°C.

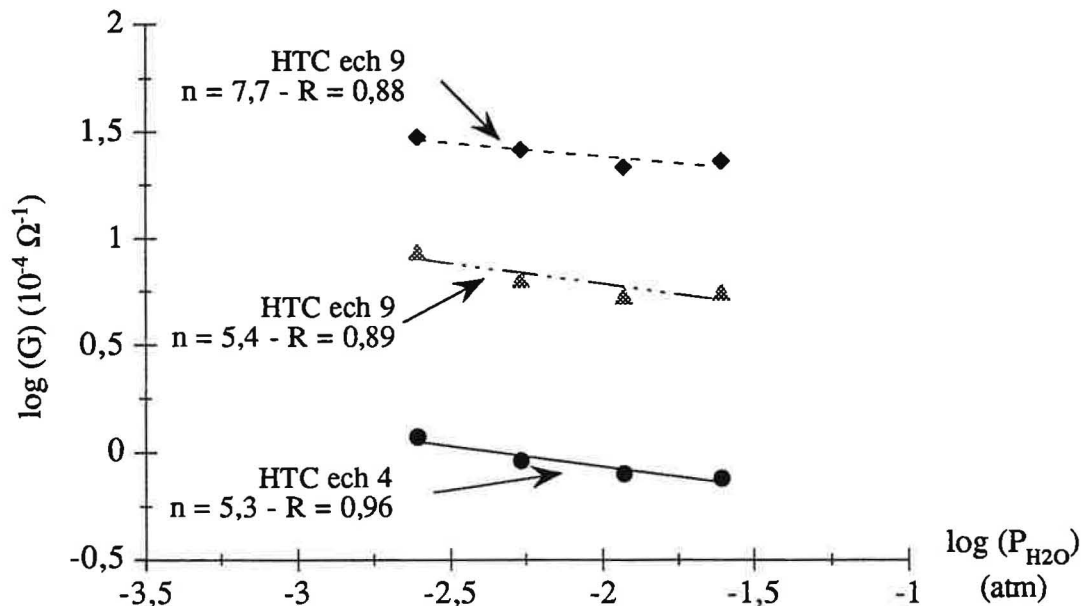


Figure III.11b. : loi de pression vapeur d'eau additionnée d'une pression oxygène fixée pour des échantillons recuits à 1200°C, en isotherme à 600°C.

II.3. Conclusions

n est défini d'après la valeur de la pente d'une représentation graphique du logarithme de la conductance électrique en fonction du logarithme de la pression. La pente est $-1/n$. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau III.1. suivant :

Température Loi de pression	Recuit à 600°C - Valeurs de n		
	300°C	500°C	600°C
O ₂	4	3,9 - 4,1	5,4 - 5,6
O ₂ à P _{H₂O} fixée	3,3 - 5	2,7 - 3,1	3,8 - 4,4
H ₂ O à P _{O₂} fixée	(-3,2)	indépendant	indépendant

Température Loi de pression	Recuit à 1200°C - Valeurs de n		
	300°C	500°C	600°C
O ₂	6,2	5,9 - 7,3	(4,7) - 5,3
O ₂ à P _{H₂O} fixée		3,8 - 4	3,8 - 4
H ₂ O à P _{O₂} fixée	-	-	+ 5,3 - 7,7

Tableau III.1. : valeurs de n déterminées expérimentalement, la variation de la conductance étant définie par la loi : $G = k P_{O_2}^{-1/n}$.

En résumé, pour des températures de mesure de 300°C et de 500°C, les valeurs de n sont différentes pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C. Par contre, en isotherme à 600°C, et exceptées pour les lois de pression en fonction de la pression de vapeur d'eau, les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C se comportent de la même manière. Par contre, les

variations de la conductance électrique en fonction de la pression de vapeur d'eau (la pression d'oxygène étant fixée) sont différentes entre ces deux types d'échantillons. L'échantillon recuit à 600°C semble indépendant de la pression de vapeur d'eau.

Pour des échantillons à géométrie de type sandwich (voir Chapitre II), les valeurs expérimentales de n sont identiques à celles obtenues pour les échantillons à géométrie coplanaire. En mesure à 600°C, pour des échantillons recuits à 600°C ou 1200°C, les valeurs de n obtenues sous oxygène sec sont de 6. Sous oxygène en présence d'une pression de vapeur d'eau fixée, les valeurs de n obtenues expérimentalement sont de 4. La seule exception est constituée par les lois de pression de vapeur d'eau (la pression d'oxygène étant fixée), dans lesquelles les deux types d'échantillons semblent être indépendants de P_{H_2O} .

Concernant les lois de pression obtenues sous oxygène à la température de mesure de 600°C, les valeurs de n sont très proches entre les différents échantillons testés. Le coefficient de corrélation linéaire est bon (0,99 en moyenne). Il en est de même lorsque les lois de pression sont obtenues sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée. Par contre, lorsque la pression de vapeur d'eau est variable et que la pression d'oxygène est fixée, les valeurs expérimentales de n varient du simple au double et les coefficients de corrélation linéaires diminuent fortement (0,88). L'observation visuelle des variations du logarithme de la conductance en fonction du logarithme de la pression de vapeur d'eau souligne cette non-linéarité.

A la température de mesure de 600°C, nous pouvons donc affirmer que les valeurs de n sont de -1/6 sous oxygène, de -1/4 sous oxygène en présence d'une pression de vapeur d'eau fixée.

III. Etude des lois de pression de gaz autres que l'oxygène et l'eau. Variation de la conductance

A titre prospectif, quelques expérimentations ont été conduites, sous d'autres gaz. Les gaz sont CH_4 , H_2 et CO , et ces mesures sont faites en isotherme à 600°C.

Le méthane a été étudié, parce que, en ce qui concerne le développement des capteurs, c'est un gaz qu'il faut pouvoir détecter. Le CO_2 est un produit de réaction, que ce soit pour les réactions avec l'éthanol, le monoxyde de carbone ou le méthane. Quant à l'hydrogène, ce cas est particulier, et notre objectif était de voir si le comportement du dioxyde d'étain est semblable à celui qui est observé sous vapeur d'eau.

Sous méthane, il est nécessaire de fixer la pression d'oxygène et la pression de vapeur d'eau ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$). Les variations de conductance électrique avec la pression partielle de méthane ne sont pas linéaires, en représentation log-log (figure III.12.). Dans les conditions expérimentales employées ici, le dioxyde d'étain n'oxyde pas le méthane (cf. annexe, calcul de thermodynamique). Or, nous observons une variation de conductance électrique avec la pression de méthane. Cela traduit le fait que l'action du méthane semble plutôt due à l'adsorption.

Les variations de la conductance électrique en fonction de la pression de dioxyde de carbone sont présentées sur la figure III.13. La pression d'oxygène est fixée à 1.10^{-3} atm. L'échantillon recuit à 600°C ne présente pas de dépendance marquée à la pression de dioxyde de carbone, alors que le recuit à 1200°C voit sa conductance varier de 17.10^{-4} à 7.10^{-4} . Ce comportement, pour les deux matériaux ressemble à ce qui a été observé pour les variations de la conductance avec la pression partielle d'eau. Nous verrons au Chapitre IV qu'il existe effectivement certaines analogies entre les espèces hydroxylées et carbonatées à la surface du dioxyde d'étain, avec une désorption simultanée de ces deux espèces, entre 300°C et 500°C .

Sous hydrogène en présence d'oxygène, il est intéressant de suivre les variations de la conductance électrique tout d'abord en fonction de la pression d'oxygène (figure III.14.). Les valeurs de n expérimentales sont équivalentes à celles qui sont obtenues en présence de vapeur d'eau : $n = 4$. Au vu de ces résultats, il a été décidé d'étudier les variations de la conductance G en fonction de la pression d'hydrogène. La pression d'oxygène est fixée à 1.10^{-3} atm (figure III.15.). Ces variations, par contre, sont très différentes de celles observées en fonction de la pression de vapeur d'eau.

Nous retiendrons de ces quelques études sous gaz, les points suivants :

- 1- Les variations de la conductance en fonction de la pression de CH_4 , en représentation log-log, ne sont pas linéaires. Les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C se comportent de manière identique.
- 2- Sous CO_2 , les comportements observés sont proches de ceux qui ont été étudiés en fonction de la pression de vapeur d'eau. La conductance du recuit à 600°C semble indépendante de la pression de CO_2 .
- 3- Les lois de pression d'oxygène, à pression d'hydrogène fixée, sont les mêmes que celles qui ont été obtenues à pression de vapeur d'eau fixée. Par contre, les variations à pression d'oxygène fixée et pression d'hydrogène variable sont très différentes des variations de G avec la pression partielle de vapeur d'eau.

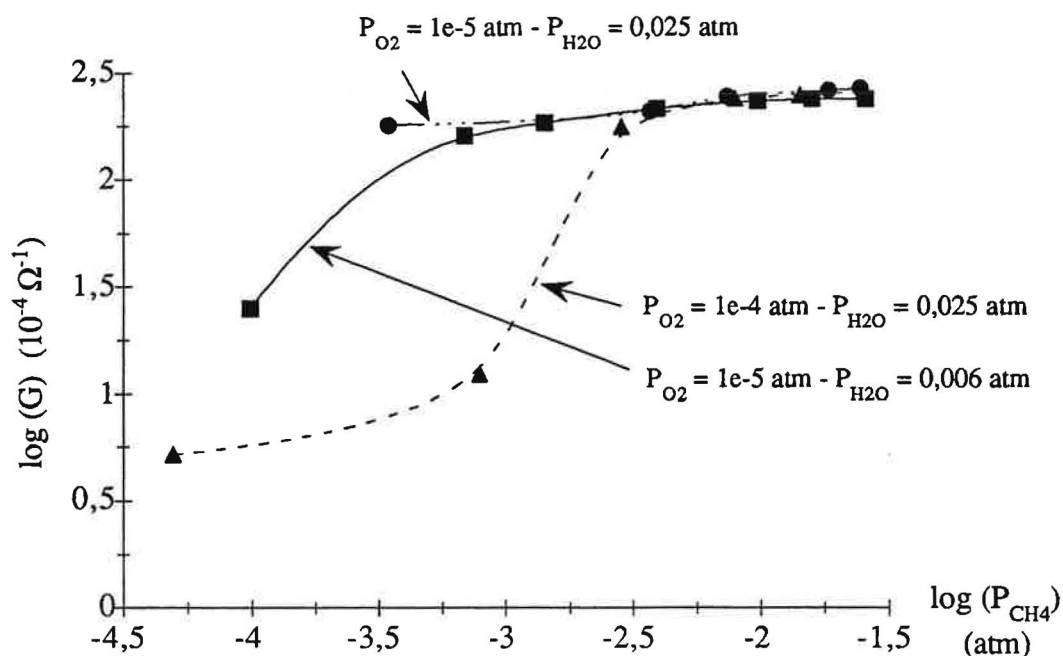


Figure III.12a. : loi de pression méthane additionnée d'une pression fixée d'oxygène et de vapeur d'eau pour un échantillon recuit à 600°C, la température de mesure est de 600°C.

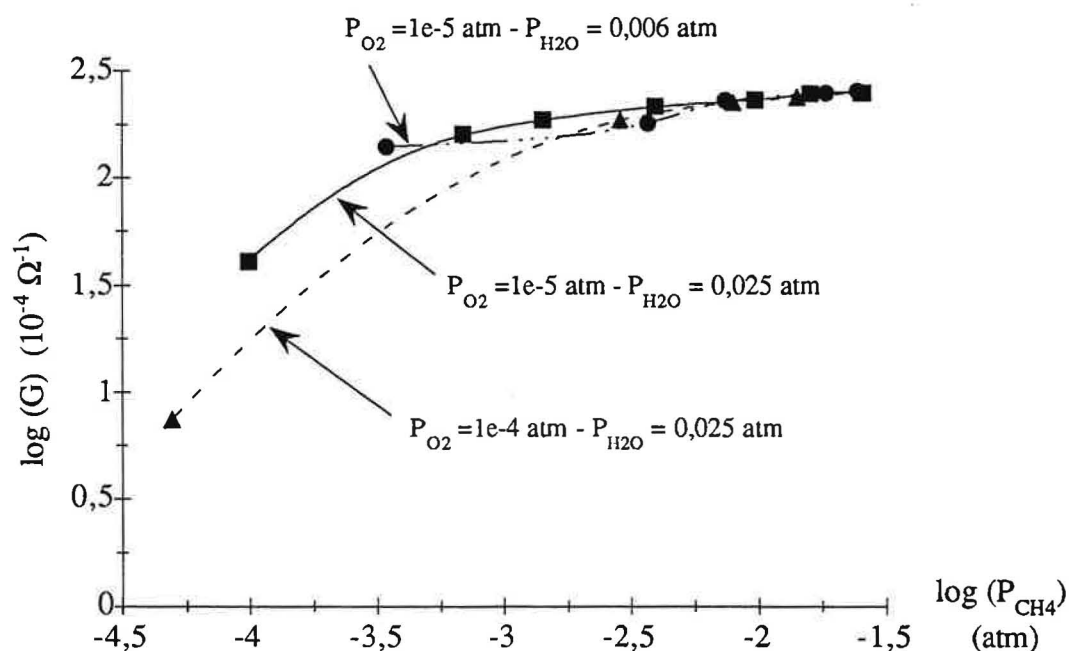


Figure III.12b. : loi de pression méthane additionnée d'une pression fixée d'oxygène et de vapeur d'eau pour un échantillon recuit à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

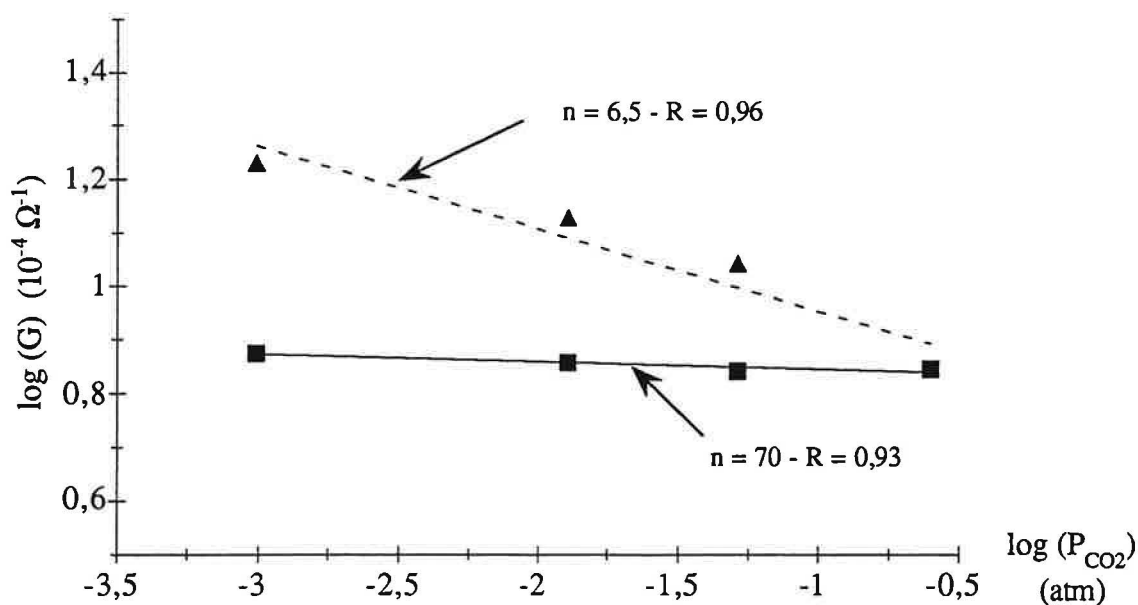


Figure III.13. : loi de pression dioxyde de carbone additionnée d'une pression fixée d'oxygène (0,001 atm) pour deux échantillons, recuits à 600°C et 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

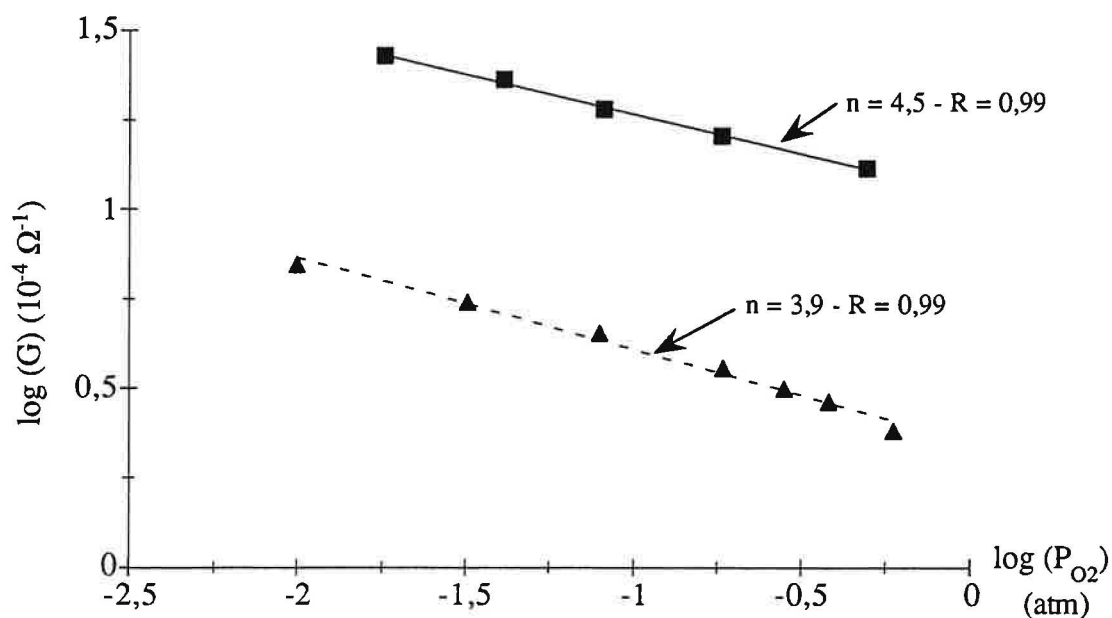


Figure III.14a. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression fixée d'hydrogène (0,022 atm) pour deux échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 600°C.

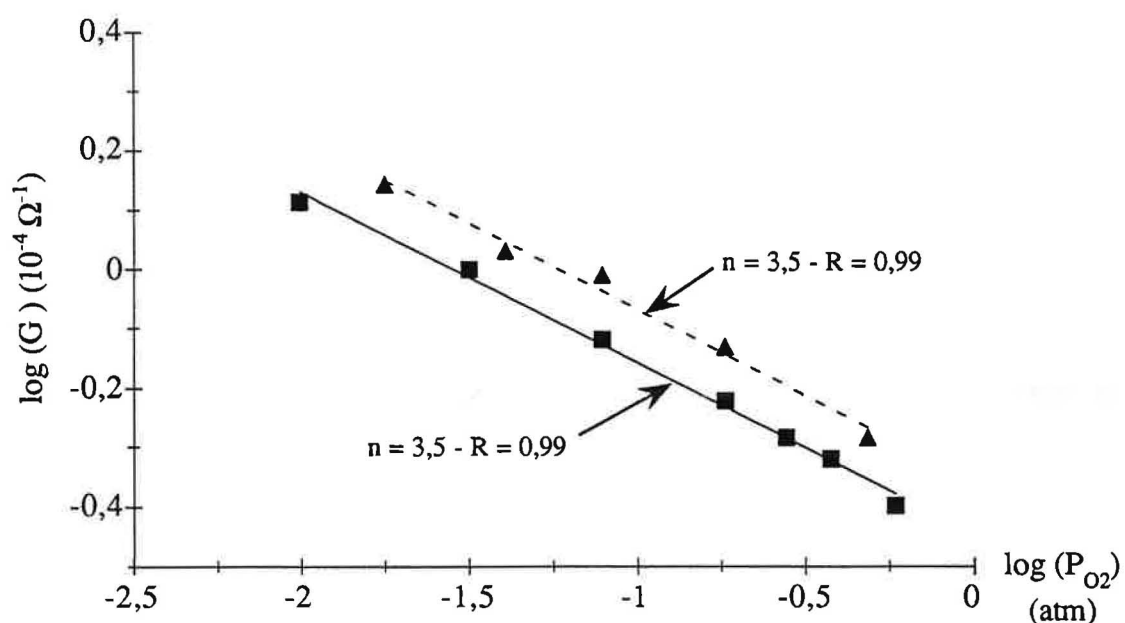


Figure III.14b. : loi de pression oxygène additionnée d'une pression fixée d'hydrogène (0,022 atm) pour deux échantillons recuits à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

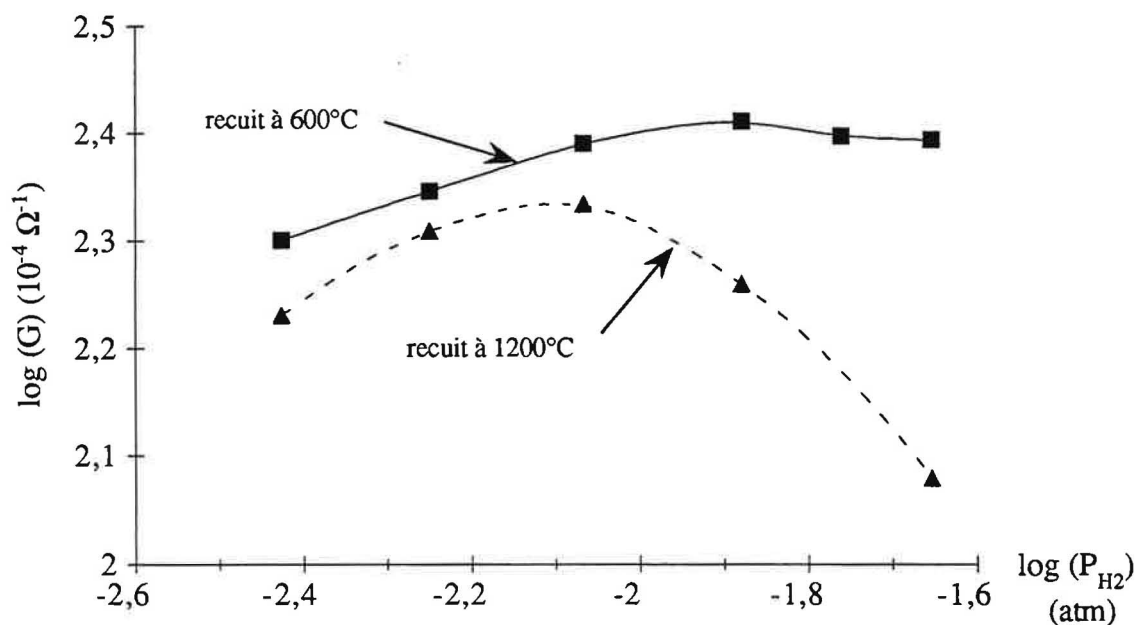


Figure III.15. : loi de pression hydrogène additionnée d'une pression fixée d'oxygène (0,001 atm) pour deux échantillons, recuits à 600°C et à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

IV. Etude des lois de pression par thermogravimétrie

Nous avons observé, dans la première partie de ce chapitre, que la conductivité électrique des échantillons de dioxyde d'étain est reliée à divers facteurs, tels que la température de mesure, la température de recuit, le gaz environnant. L'un des objectifs essentiels de la thermogravimétrie est de souligner l'influence de ces facteurs, en étudiant les variations de masses correspondantes. Le second objectif de cette étude, qui sera développé au cours du Chapitre V, est de valider ou d'infirmer le modèle qui sera établi à partir des variations de conductance électrique.

IV.1. Résultats expérimentaux

Les variations de la masse avec les pressions de gaz ont surtout été étudiées en isotherme à 600°C et à 500°C. Quelques essais ont été faits à 300°C, mais les résultats obtenus présentent une grande dispersion et sont incohérents. Les expériences sont faites sur des échantillons de dioxyde d'étain obtenus par compression isostatique à partir de poudre H.T.C., ou sur de la poudre H.T.C., recuite aux mêmes températures. La masse de l'échantillon est d'environ 400 mg. S'il s'agit d'un échantillon pressé, celui-ci est percé de telle sorte qu'il soit possible de le suspendre à la suspension de quartz. Quant à la poudre, elle est placée à l'intérieur d'un creuset en quartz.

La pression d'oxygène est comprise entre 1.10^{-2} et 0,3 atm. La pression de vapeur d'eau varie de 1.10^{-3} à $2,5.10^{-2}$ atm. L'étude porte sur les lois de pression d'oxygène en l'absence de tout autre gaz, et sur les lois de pression de vapeur d'eau pour une pression d'oxygène fixée. Si on étudie, à pression de vapeur d'eau fixée, les évolutions de la masse avec la pression d'oxygène, nous n'observons pas de variation de masse après stabilisation.

Les premières études ont été faites en isotherme à 500°C, sur des échantillons pressés isostatiquement, recuits à 600°C et à 1200°C (figure III.16.), sous oxygène. Les échantillons sont référencés par des lettres : a, b, ...

Si le logarithme de la variation de la masse est tracé en fonction du logarithme de la pression d'oxygène, le niveau de référence étant alors donné par la masse sous vide, on obtient des variations aléatoires et non reproductibles d'un échantillon à l'autre. Au cours de ces mesures en isotherme à 500°C, un problème est apparu. En effet, pour certaines pressions d'oxygène, les échantillons de SnO_2 ont présenté une perte de masse au lieu d'une prise de

masse, alors que la pression de gaz était augmentée. Et ceci s'est vérifié sur plusieurs échantillons, malgré un fonctionnement correct de la thermobalance. Ces résultats surprenants s'expliquent en fait par les perturbations qui apparaissent, pour des pressions de gaz comprises entre 0,001 et 0,01 atm, et dans une gamme de mesure de très grande sensibilité. Les résultats qui sont présentés ont donc en fait pour niveau de référence, non pas la première pression d'oxygène introduite, mais la première pression d'oxygène à partir de laquelle ces perturbations disparaissent.

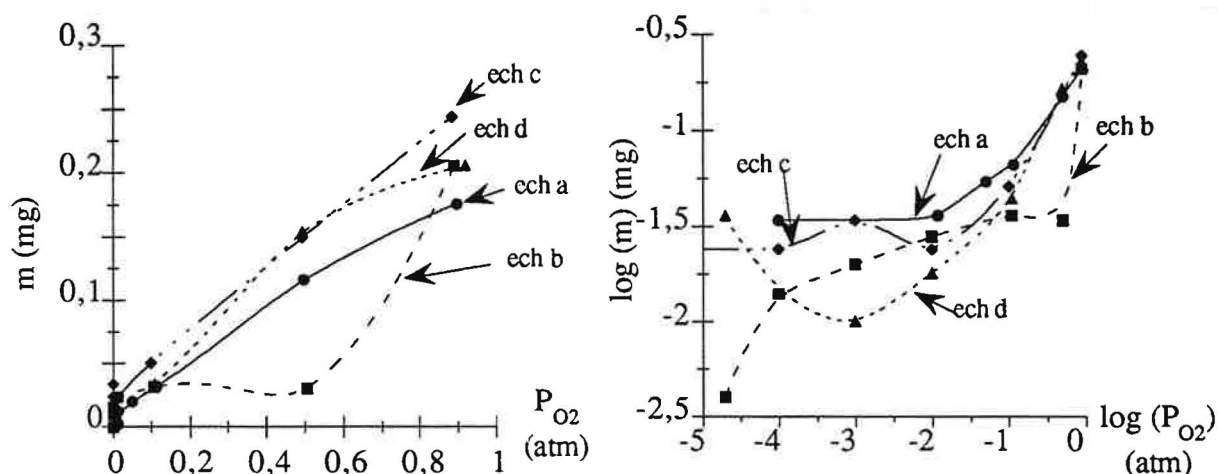


Figure III.16a. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 500°C.

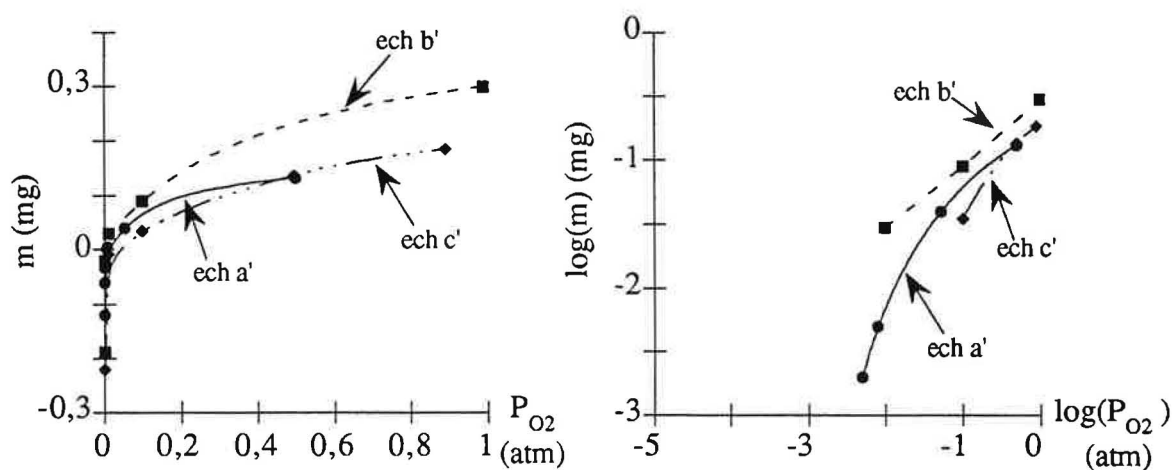


Figure III.16b. : loi de pression oxygène pour des échantillons, recuits à 1200°C, en isotherme à 500°C.

En isotherme à 600°C, les résultats sous oxygène sont présentés sur la figure III.17. Les prises de masses sont données par rapport à un niveau de référence qui est $P_{O_2} = 10^{-2}$ atm. Plusieurs échantillons ont été étudiés dans ces conditions. Les échantillons sont référencés selon la nomenclature m1, m2 ... L'indice m précise qu'il s'agit bien de mesure de thermogravimétrie.

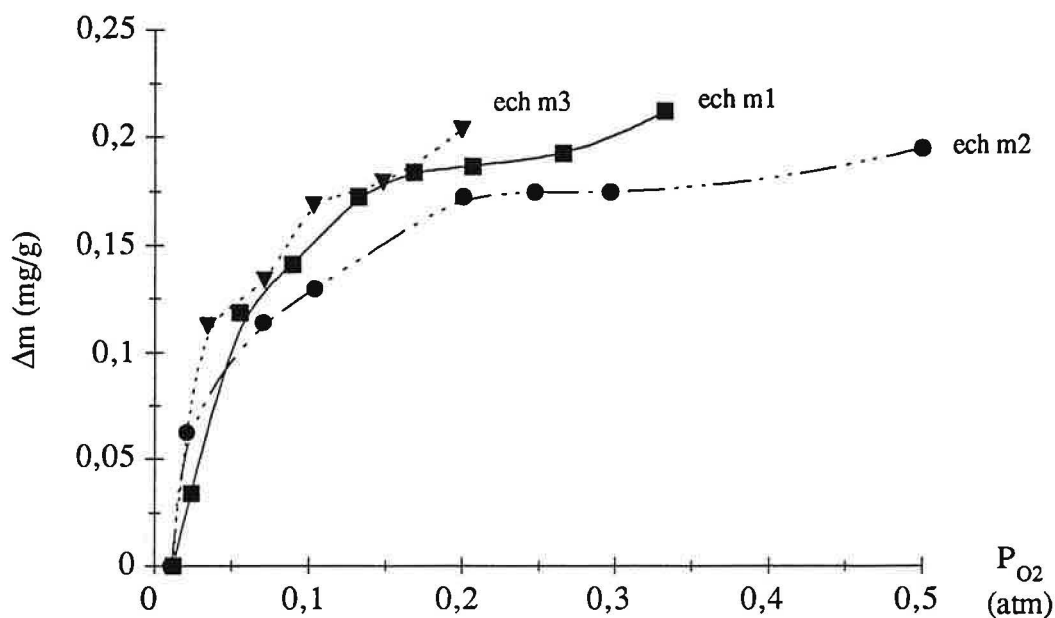


Figure III.17a. : loi de pression oxygène pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 600°C.

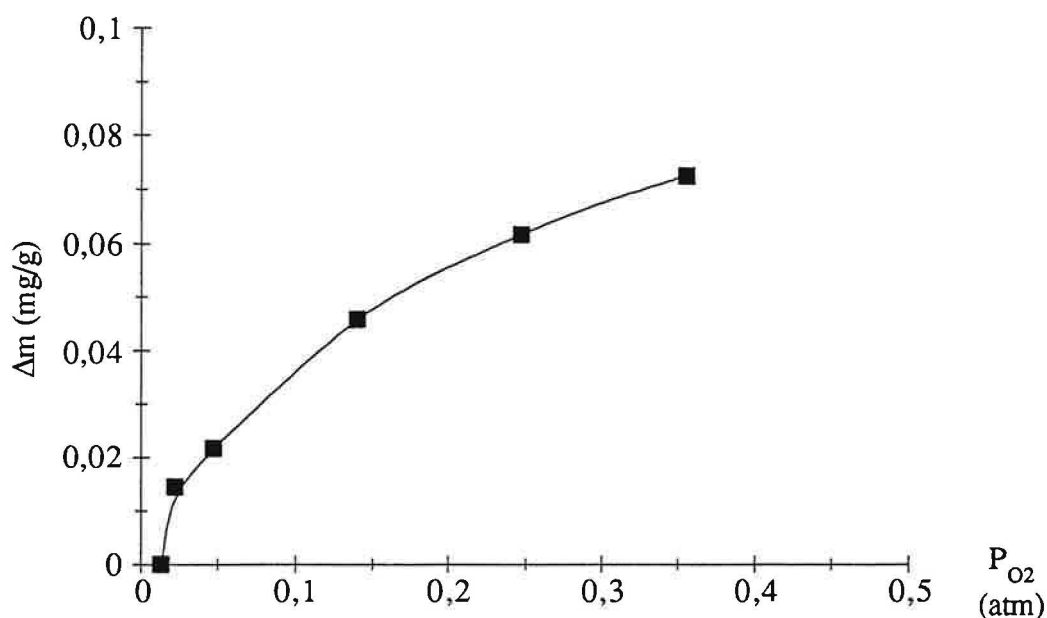
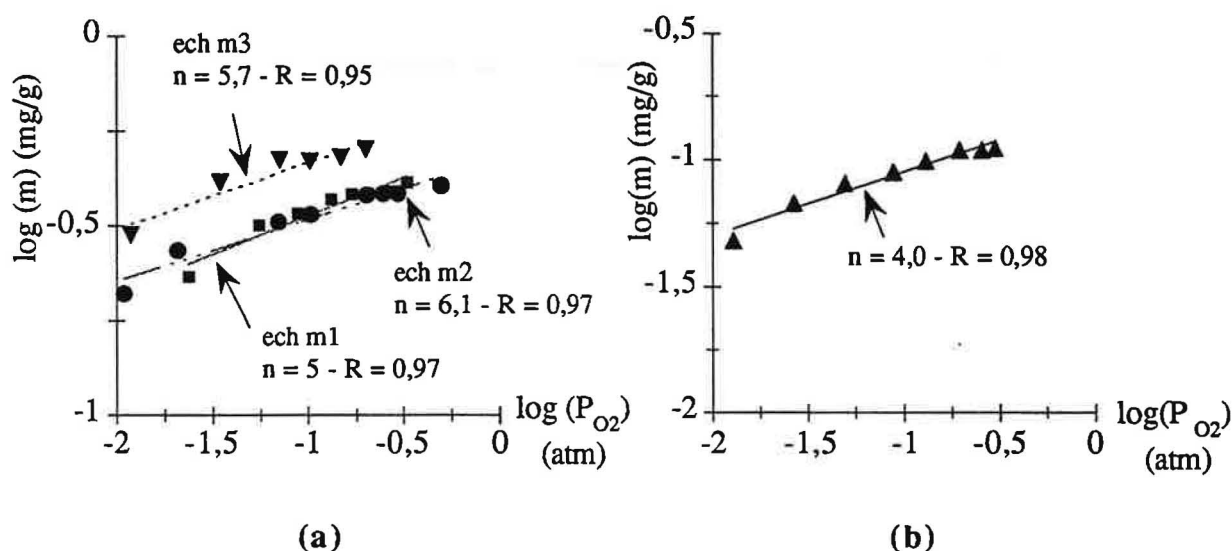


Figure III.17b. : loi de pression oxygène pour un échantillon recuit à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

Si le niveau de référence est donné par la valeur de la masse sous vide, et si le logarithme de la prise de masse est tracé en fonction du logarithme de la pression d'oxygène (figure III.18.), on obtient alors une droite de pente $-1/n$. La valeur n pour l'échantillon recuit à 600°C est quasiment identique, au signe près, à celle qui est obtenue pour les variations de la conductance en fonction de la pression d'oxygène. Cela n'est pas vérifié pour des échantillons recuits à 1200°C .



Figures III.18a. et b. : loi de pression oxygène, en représentation log-log, pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C , la température de mesure est de 600°C .

Les variations de masses obtenues par incrémentation de la pression de vapeur d'eau, sous une pression d'oxygène fixée sont représentées sur la figure III.19. Le niveau de référence est $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.10^{-3} \text{ atm}$. Les mesures sont faites sur deux échantillons recuits à 600°C , et un échantillon recuit à 1200°C . Deux pressions d'oxygène différentes ont été étudiées. En représentation log-log, le niveau de référence étant donné par la valeur sous vide, les valeurs de n obtenues sont de 7 et 4 approximativement (figure III.20.) pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement (voir tableau III.2.).

Les mêmes expériences ont été faites sur de la poudre recuite à 600°C et à 1200°C . Les valeurs de n obtenues dans ce cas, sous oxygène, sont semblables à celles obtenues pour les échantillons pressés. Cela renforce nos résultats.

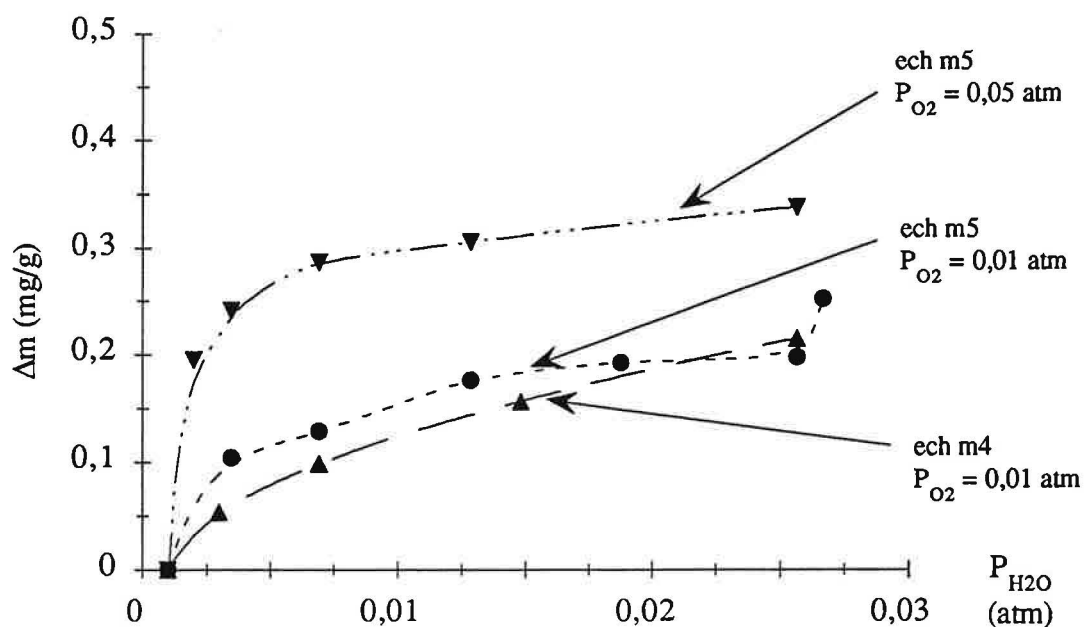


Figure III.19a. : loi de pression vapeur d'eau + oxygène (0,01 et 0,05 atm) pour des échantillons recuits à 600°C, la température de mesure est de 600°C.

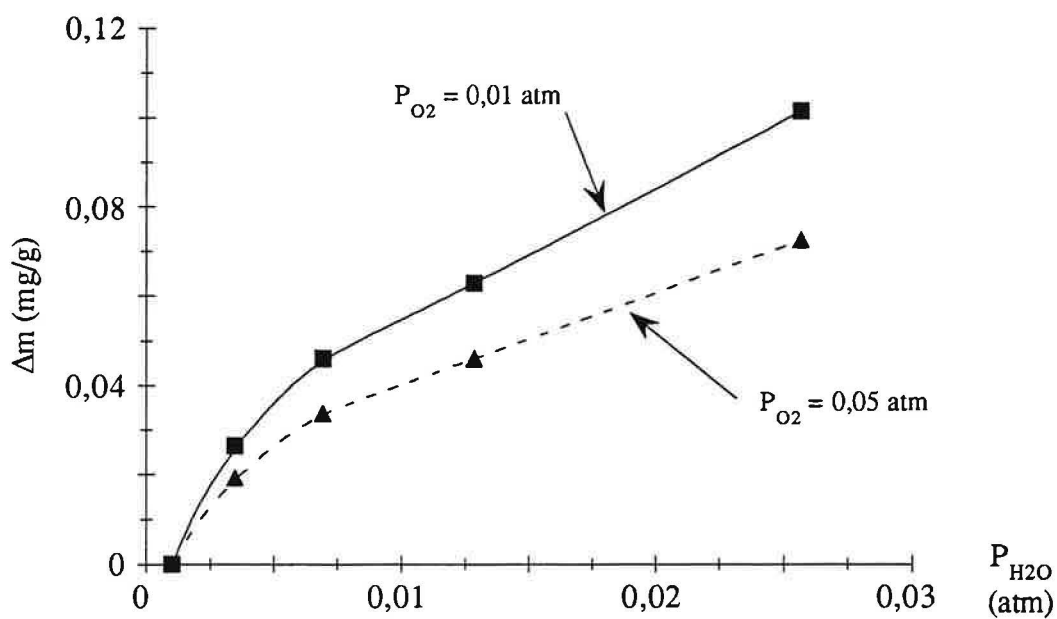
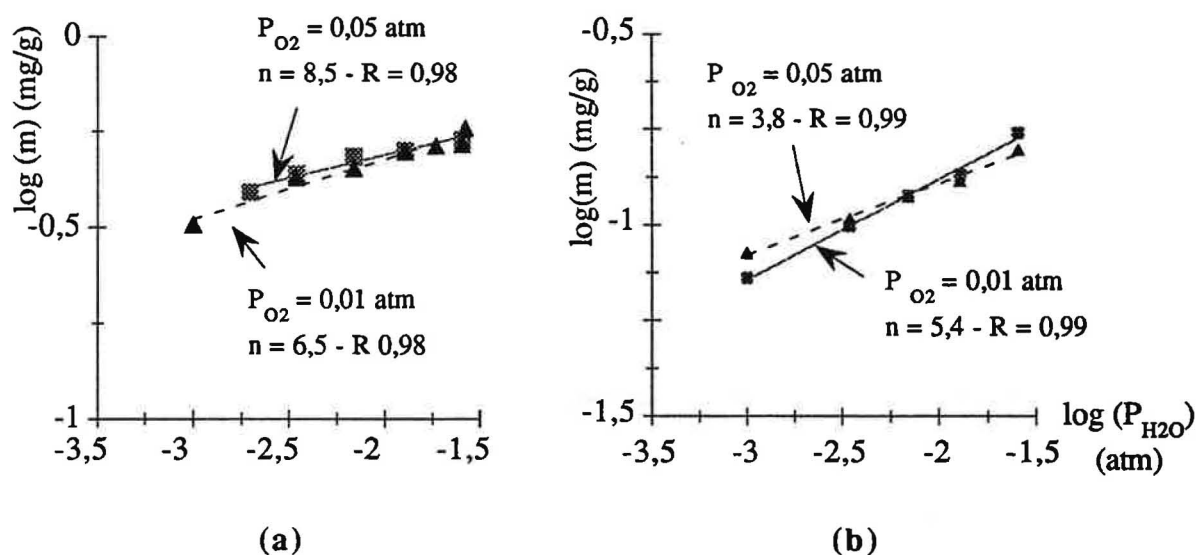


Figure III.19b. : loi de pression vapeur d'eau + oxygène (0,01 et 0,05 atm) pour des échantillons recuits à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.



Figures III.20a. et b. : loi de pression vapeur d'eau + oxygène, en représentation log-log, pour des échantillons recuits à 600°C (ech m5) et à 1200°C, la température de mesure est de 600°C.

IV.2. Conclusions

L'ensemble des résultats obtenus en isotherme à 600°C est résumé dans le tableau III.2. suivant :

Lois de pression	Recuit à 600°C	Recuit à 1200°C
O ₂	5 - 6	4
H ₂ O à P _{O₂} fixée	6,5 - 8,5	3,8 - 5,4

Tableau III.2. : résumé des valeurs de n obtenues expérimentalement à 600°C, pour des échantillons recuits à 600°C et 1200°C.

Sous oxygène, les variations de masse, en représentation log-log, ont une valeur de n semblable, au signe près, à celle qui est observée pour les variations de conductance. Par contre, sous pression de vapeur d'eau, nous constatons d'une part une différence entre les deux

types d'échantillon, et d'autre part des différences avec les variations de conductance observées dans les mêmes conditions de mesure. C'est-à-dire que la variation de masse de l'échantillon recuit à 600°C dépend de P_{H_2O} , alors que la conductance est indépendante.

V. Conclusions

Lorsque la température de mesure est de 300°C ou 500°C, nous avons constaté que les variations de conductance électrique d'une part et les variations de masse d'autre part sont divergentes entre des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C et peuvent être incohérentes. Par exemple, les variations de conductance sous oxygène à la température de mesure de 500°C, présentent des valeurs de n (définies par la valeur de la pente en représentation log-log) variant de 4 à 6 pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C respectivement.

A 600°C, sous oxygène ou sous oxygène additionné d'une pression fixée de vapeur d'eau, les variations de conductance électrique sont homogènes entre elles, que l'échantillon soit recuit à 600°C ou à 1200°C. Les valeurs de n observées expérimentalement sont de 6 et 4 en l'absence et en présence de vapeur d'eau respectivement.

Des divergences entre les deux types de recuit sont observées, soit pour les variations de conductance en fonction de la pression de vapeur d'eau à pression d'oxygène fixée, soit pour les variations de masse dans tous les cas de figure étudiés. La seule exception est constituée par l'échantillon recuit à 600°C sous oxygène seul et pour des mesures faites à 600°C. Dans ce cas là, la valeur de n observée pour les lois de pression de masse et de conductance est de 6 environ.

Cette étude avec la température de recuit est donc poursuivie, notamment au niveau des états de surface des matériaux et de leurs réactivités vis-à-vis des gaz. Le but souhaité est d'expliquer d'une part les différences de comportement électrique observées dans le Chapitre II, et, d'autre part, de comprendre les divergences des lois de pression entre la masse et la conductance, mais aussi entre les deux températures de recuit pour les lois de pression faites à 300°C et à 500°C.

CHAPITRE IV

Etude des états de surface du dioxyde d'étain et de sa réactivité

Nous avons vu, dans les chapitres précédents que les propriétés électrique du SnO_2 peuvent être modifiées par l'atmosphère gazeuse environnante. Ce phénomène a été observé d'une part en descente de température sous alcool et monoxyde de carbone notamment (voir Chapitre II). D'autre part, cette observation a aussi été faite au cours de l'étude des lois de pression notamment sous oxygène et vapeur d'eau (voir Chapitre III).

De plus, la température de recuit des échantillons induit des modifications de ces phénomènes précédents. Des différences ont été mises en évidence entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C .

Ces modifications de comportement électrique peuvent s'expliquer par des états de surface différents selon l'environnement gazeux. Ainsi, au cours de ce chapitre nous allons tout d'abord étudier les espèces adsorbées à la surface du dioxyde d'étain en fonction de la température de recuit, de l'atmosphère gazeuse environnante. Puis, nous étudierons la réactivité de surface de ce matériau en liaison avec les propriétés électriques observées en descente de température de mesure. Cette étude sera faite sur des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C .

I. Etude des états de surface du SnO_2

I.1. Principe expérimental

La thermodésorption est une technique qui permet d'étudier les espèces adsorbées à la surface d'un matériau, et donc, de caractériser ces états de surface. Cette méthode est idéale pour les gaz chimisorbés à la surface des solides. Ces espèces sont adsorbées plus ou moins fortement à la surface. Plus la force de cette adsorption est importante, plus il va falloir apporter de l'énergie pour que cette espèce se désorbe. Cette énergie nécessaire à la désorption est fournie sous forme thermique. Les espèces désorbent de la surface et sont ensuite analysées à l'aide d'un spectromètre de masse ou d'un chromatographe.

La vitesse de désorption des espèces X peut s'écrire :

$$V_d = K_d \exp \left(- \frac{E_D}{RT} \right) (X)^n$$

(X) : concentration des particules adsorbées

E_D : énergie de désorption

V_d : vitesse de désorption

K_d : facteur de fréquence

L'enregistrement de la courbe $V_d = f(T)$ constitue le thermogramme de l'espèce X. Cette courbe passe par un maximum pour une température T_M .

Au laboratoire, l'analyse des espèces désorbées est faite à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire QMG 111 A (Balzers). Les espèces X, Y, ... sont séparées dans l'analyseur selon leur rapport m/e.

Le four qui fournit l'énergie thermique nécessaire à la désorption peut atteindre une température maximum de 1100°C.

Les thermodésorptions sont faites sous vide secondaire. Cette installation offre la possibilité d'effectuer des prétraitements gazeux in situ. Un schéma général est présenté sur la figure IV.1.

Généralement, la procédure opératoire est la suivante :

- introduction de l'échantillon,
- mise sous vide,
- dégazage à température ambiante pendant 1 h,
- montée en température en programmation linéaire (20°C/min) et enregistrement des thermogrammes pour les masses 2, 18, 32, 44, 48, 64, 47, 63 qui sont respectivement attribués à H_2^+ , H_2O^+ , O_2^+ , C^+ , CO^+ , CO_2^+ , SO^+ , SO_2^+ , PO^+ , PO_2^+ .

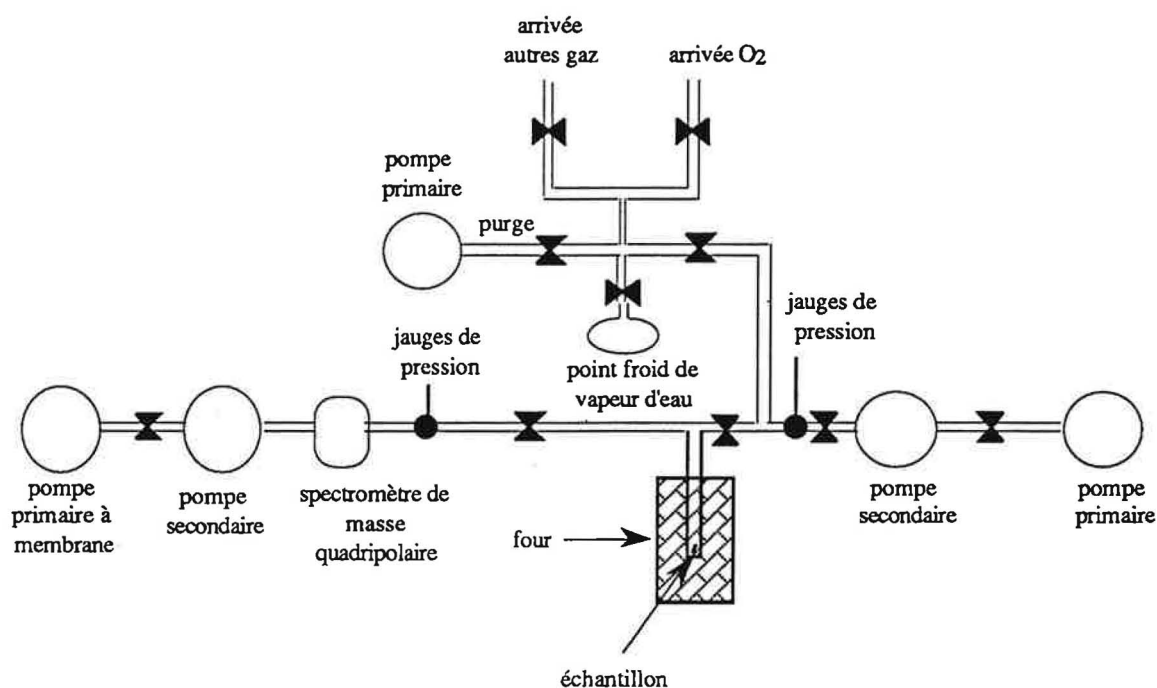


Figure IV.1. : schéma de l'installation de thermodésorption.

I.2. Rappels concernant les résultats antérieurs

Une première approche est faite concernant l'évolution des spectres de thermodésorption avec la température de recuit. Les échantillons ont tous la même masse (figure V.5., page 97 de la thèse de VINCENT). Des espèces hydroxylées désorbent essentiellement à 300°C et 400°C. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit, les espèces qui désorbent à 450°C disparaissent. Le thermogramme de la masse 32 est lui aussi modifié par le recuit : les espèces oxygénées qui désorbent à 650°C disparaissent au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit.

Quelques essais concernant des échantillons recuits à 800°C pendant 10 minutes sous différentes atmosphères gazeuses (O₂, Ar) semblent indiquer que le pic de l'oxygène à 650°C se régénère à température ambiante. Par contre, la procédure employée est telle que le refroidissement qui précède le dégazage et la thermodésorption permet la réadsorption des espèces à la surface du dioxyde d'étain. Ceci peut expliquer le fait que les thermogrammes de la masse 18 sont semblables pour les différentes atmosphères de recuit.

La surface du dioxyde d'étain évolue aussi avec le temps de séjour à l'air. Notamment, les espèces oxygénées qui présentent un pic à 650°C après le recuit disparaissent au cours du temps. De même, la quantité d'eau adsorbée à la surface diminue un peu.

I.3. Résultats expérimentaux

Les capteurs de gaz, tels qu'il sont conçus et utilisés au laboratoire, voient leur conductance électrique varier avec le temps d'utilisation. Les capteurs sont utilisés en isotherme à différentes températures, ou en cycle de température, comme cela a été décrit au Chapitre II.

Les études entreprises en thermodésorption vont donc être orientées selon plusieurs axes. Tout d'abord, il est nécessaire de vérifier que les deux poudres commerciales utilisées sont semblables. Ensuite, nous étudierons l'influence du temps de recuit, afin d'observer si oui ou non les espèces gazeuses adsorbées en surface sont liées à ce paramètre, et ce en relation avec les évolutions observées pour les capteurs.

L'étude suivante concerne l'étude des états de surface du dioxyde d'étain avec la température de recuit. En effet, il a été précédemment observé que les courbes de conductance électrique en fonction de la température de recuit et que les lois de pression mesurée en isotherme sont modifiées par la température de recuit.

Le but de cette étude est donc de déterminer si oui ou non la température de recuit a une incidence sur les espèces adsorbées à la surface.

La dernière partie de cette étude par thermodésorption concerne les conditions de génération des diverses espèces prises en compte, soit par des traitements thermique à différentes températures, soit sous diverses atmosphères.

Les études porteront particulièrement sur les masses 18 et 32. En annexe, les masses 44 et 64 seront présentées pour certains échantillons. Ce choix est fait dans un souci de clarté et de simplification vis-à-vis du lecteur. Les spectres des masses 44 et 64 présentent en effet des fluctuations qui apparaissent comme aléatoires et donc difficilement explicables actuellement. Nous relèverons seulement des tendances lorsque cela sera nécessaire.

Une étude préliminaire sur les deux poudres commerciales H.T.C. et Prolabo indique qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux. Les espèces adsorbées en surface sont semblables.

I.3.1. Influence du temps de recuit sur les états de surface du dioxyde d'étain

Le temps de recuit est un paramètre relativement influant au niveau des propriétés texturales et électriques du SnO_2 , comme cela a été observé au Chapitre II (cf. aussi page 64, thèse VINCENT). Lorsque le temps de recuit s'accroît, le diamètre des pores augmente, de même que le diamètre des grains. Pour un échantillon recuit à 600°C , cet effet est visible, mais assez peu marqué. Cette étude a pour but de déterminer l'influence du temps de recuit, à 600°C , sur les espèces chimisorbées à la surface du SnO_2 . Ces recuits sont effectués in situ dans le four de la thermodésorption.

Compte tenu de la similarité des états de surface entre des échantillons d'origine H.T.C. ou Prolabo, cette étude a été faite uniquement sur des échantillons d'origine H.T.C.

Lorsque les échantillons sont recuits in situ, deux procédures sont définies :

- installation de l'échantillon dans la thermodésorption,
- montée de température à $25^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air,
- palier isotherme à 600°C de 10 min, 1 h, ou 16 h,
- refroidissement des échantillons sous air (trempe) (I), ou bien mise sous vide quelques minutes puis trempe (II), jusqu'à la température ambiante,
- éventuellement, stockage à l'air ambiant et à température ambiante,
- dégazage 1 h,
- thermodésorption.

Les résultats sont présentés sur la figure IV.2. concernant les masses 18 et 32. Les échantillons, recuits in situ, sont traités selon la procédure II.

Au vu de ces résultats, il semble donc que les états de surface du dioxyde d'étain ne soient pas modifiés par le temps de recuit. Cela est aussi vrai pour la procédure I. Les résultats obtenus pour la procédure I sont semblables à ceux décrits ultérieurement sur les figures IV.4a. et b.

Par la suite, et sauf spécification de notre part, les échantillons sont recuits 1 h.

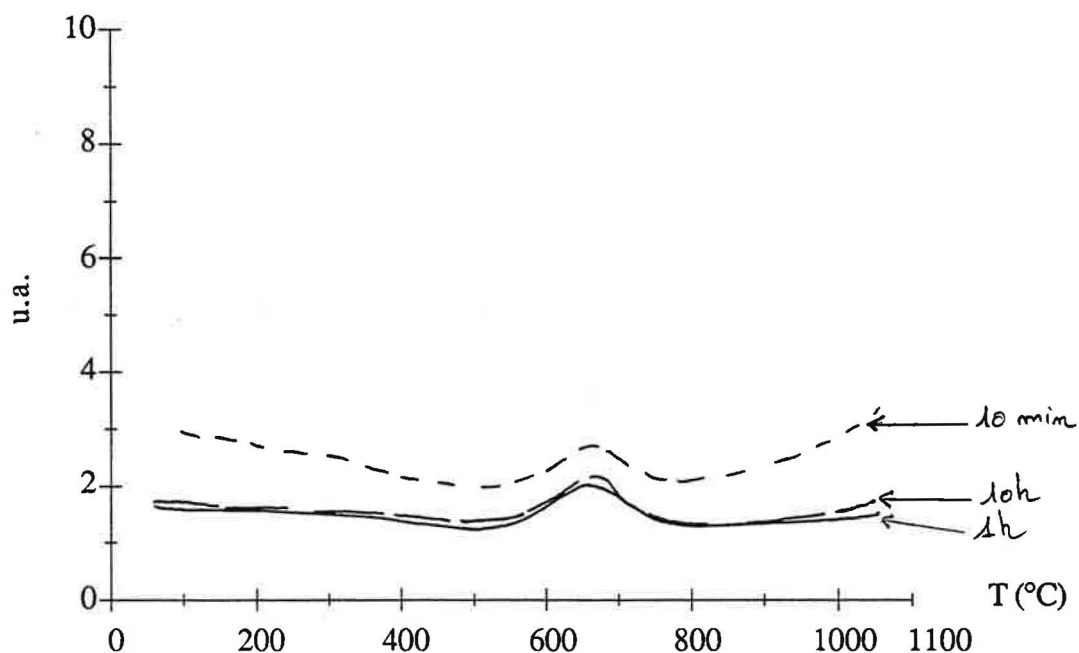


Figure IV.2a.

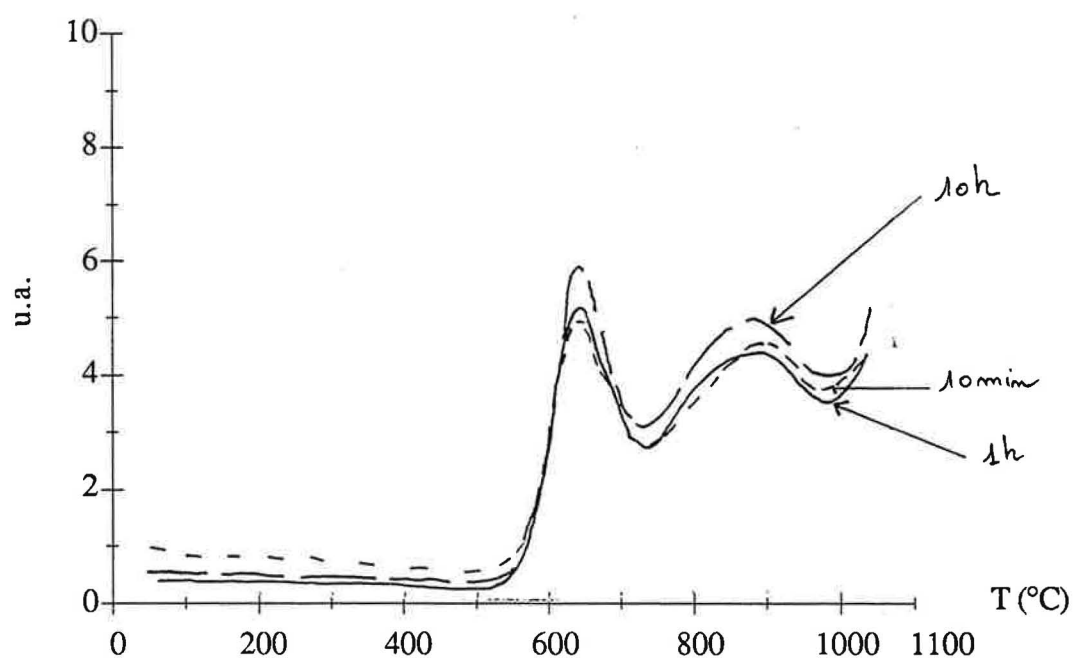


Figure IV.2b.

Figures IV.2a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 respectivement, pour des échantillons recuits pendant 10 min, 1 h, 10 h selon la procédure II.

I.3.2. Modifications des états de surface du dioxyde d'étain induites par la température de recuit

Dans les chapitres précédents, des différences de comportement électrique ont été observées, notamment entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C. Cette étude des espèces adsorbées en surface en relation avec la température de recuit a pour objectif de mettre en évidence le lien qui pourrait exister entre ces espèces et les modifications des propriétés électriques observées.

Les échantillons de dioxyde d'étain que nous avons étudiés sont recuits entre 600°C et 1200°C. Ils ne sont pas recuits dans l'enceinte de thermodésorption. La thermodésorption a lieu 21 jours après le recuit (figure IV.3.), les échantillons étant stockés à l'air ambiant et à température ambiante.

Les expériences sont faites à masse constante.

En ce qui concerne la masse 18 (espèces hydroxylées), l'échantillon recuit à 600°C présente 2 pics principaux à 350°C et à 450°C. Ils sont nommés OH_{350} et OH_{450} . En ce qui concerne la masse 32, il n'y a pas de pic. Ces premières séries d'expériences ont été conduites avec un four dont la température maximum est de 900°C.

Les expériences suivantes sont conduites dans un four pouvant atteindre des températures supérieures à 1000°C. La thermodésorption a lieu 2 h après le recuit. Les échantillons ne sont pas recuits in situ. Ils sont stockés à l'air ambiant (air de la pièce) et à température ambiante (~ 20°C). Les résultats sont présentés sur la figure IV.4.

Les thermogrammes de la masse 18, comme précédemment, présentent deux pics, mais situés ici à 400°C et 500°C. Ce décalage en température de 50°C peut s'expliquer par le changement de four qui a eu lieu entre les deux séries de manipulations. De plus, les spectres des échantillons, sauf pour celui recuit à 1200°C, présentent un épaulement à 650°C nettement visible. Ce pic à 650°C diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, sur le thermogramme de la masse 32, les échantillons présentent deux pics à 650°C et 900°C, qui sont nommés O_{650} et O_{900} . Il est important de noter que ce pic de l'oxygène à 650°C n'apparaissait pas dans l'expérience précédente, après le stockage des échantillons pendant 21 jours.

Ce dernier point nous amène donc à prendre en compte un nouveau paramètre, qui est le temps de stockage. En effet, il apparaît, suite à cette étude sur la température de recuit, que les espèces adsorbées en surface évoluent avec le temps.

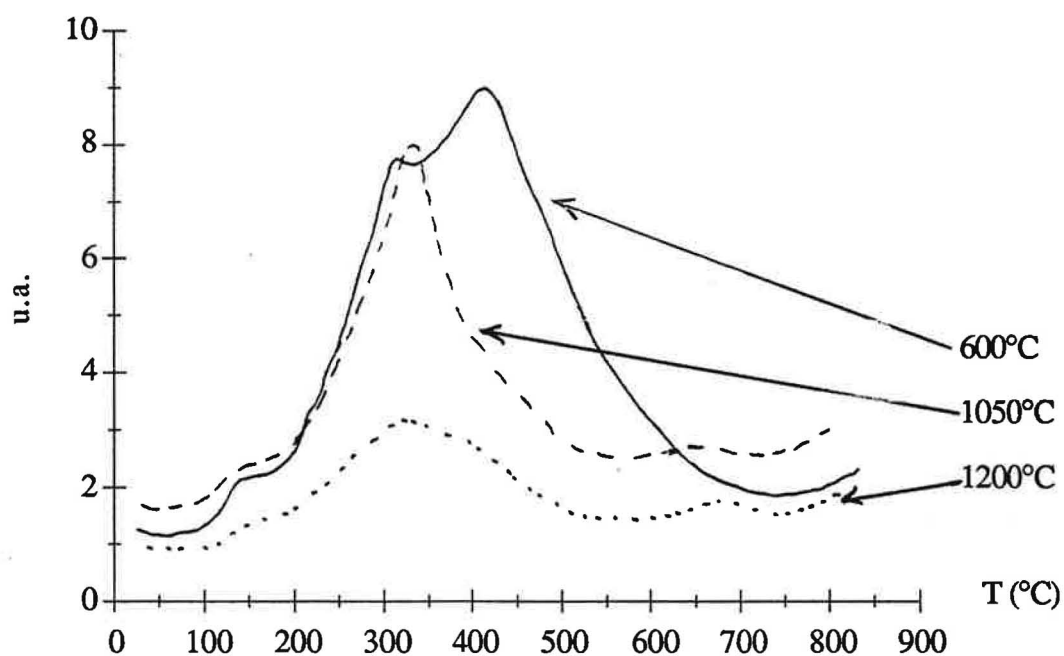


Figure IV.3a.

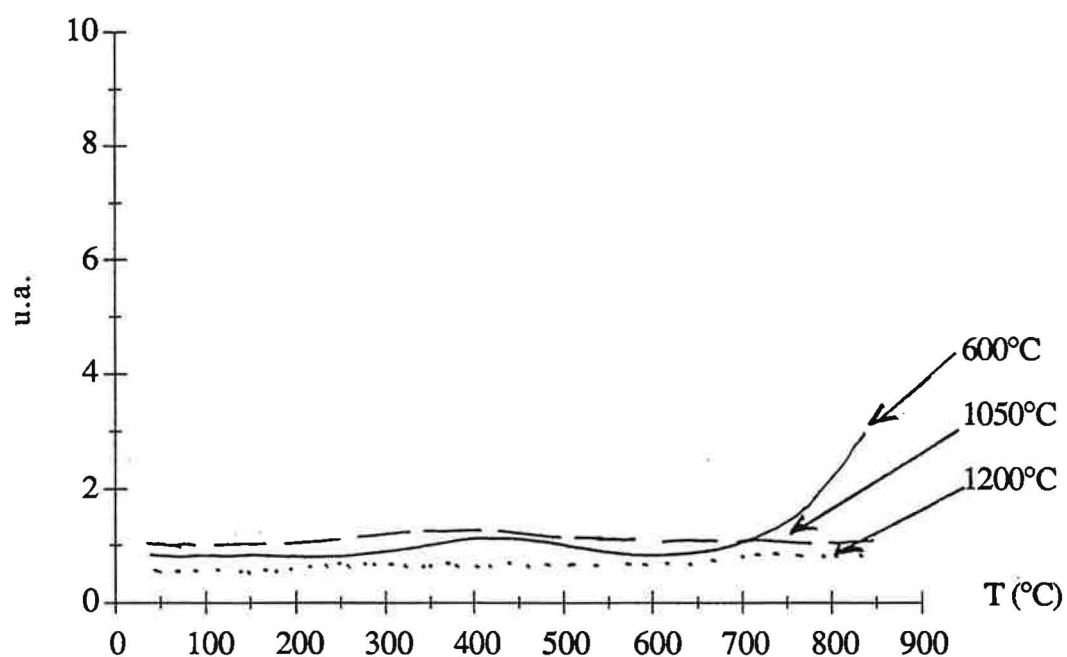


Figure IV.3b.

Figures IV.3a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 respectivement pour des échantillons recuits à 600°C, 1050°C et 1200°C. Le temps de stockage à l'air ambiant est de 21 jours.

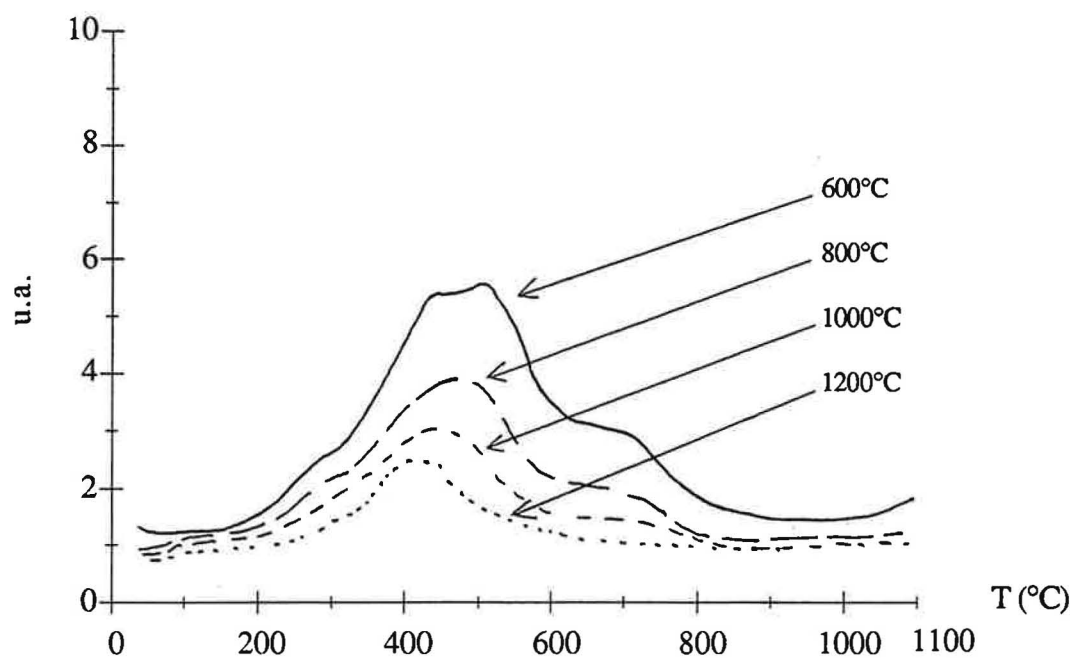


Figure IV.4a.

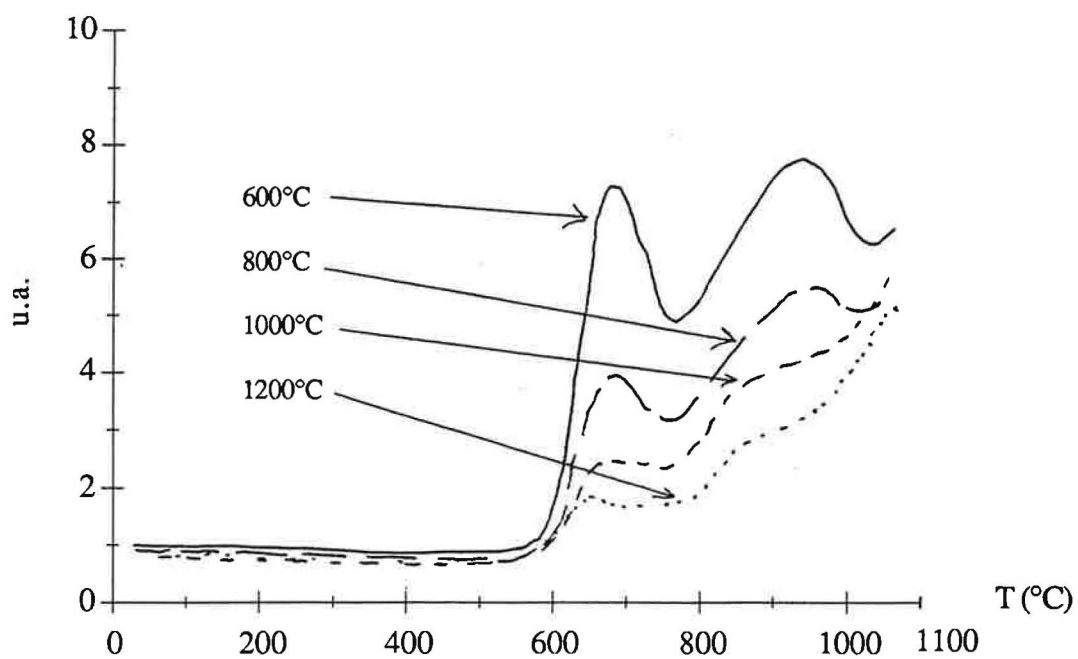


Figure IV.4b.

Figures IV.4a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 pour des échantillons recuits à 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C. Le temps de stockage à l'air est de 2 h.

I.3.3. Modification des états de surface avec le temps de stockage

Cette étude sur la modification des états de surface du dioxyde d'étain avec le temps de stockage à l'air ambiant fait suite aux observations du paragraphe I.3.2. Par contre, ces résultats ne sont pas directement corrélables avec les mesures électriques observées sur les capteurs ou les lois de pression. En effet, ces échantillons sont stockés à température ambiante et à l'air ambiant, alors que les lois de pression ou autres sont étudiées en température.

Les premières séries d'expérimentations concernent des échantillons recuits à 600°C. Le temps de séjour considéré est de 8 jours. Dans ce cas, nous avons constaté une diminution des espèces O_{650} et OH_{650} , alors que les espèces O_{850} n'évoluent pas. De plus, il semblait que cette diminution soit influencée par la procédure (cf. Annexe pour la masse 32) : les espèces O_{650} et OH_{650} restaient constantes avec la procédure II, et diminuaient avec la procédure I. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier cette évolution des états de surface du dioxyde d'étain sur un temps plus long, et pour les deux procédures.

Il n'apparaît pas de différences significatives entre les deux procédures. Les résultats présentés sur la figure IV.5. concernent la procédure II seulement. L'espèce hydroxylée OH_{650} et l'espèce oxygénée O_{650} diminuent avec le temps, et ne sont plus décelables après 31 jours. L'espèce oxygénée O_{850} évolue assez peu pendant cette même période, sauf après 50 jours où elle n'est plus visible. Les autres espèces hydroxylées varient assez peu, si ce n'est l'apparition de l'espèce OH_{400} .

Cette apparition se fait parallèlement à une augmentation des espèces de type carbonaté et sulfaté. Au cours du temps de stockage à l'air ambiant, il est donc possible que les espèces OH_{650} et O_{650} soient masquées par des carbonates. Ces carbonates se fixeraient sur les OH et O, fragilisant ainsi les liaisons entre l'oxygène adsorbé et le dioxyde d'étain. Lorsque l'échantillon est chauffé, toutes ces espèces désorbent en même temps.

Les mêmes observations sont faites sur un échantillon recuit à 1200°C, bien que moins nettes. En effet, les pics sont tous moins intenses, comme on l'a vu au paragraphe I.3.2.

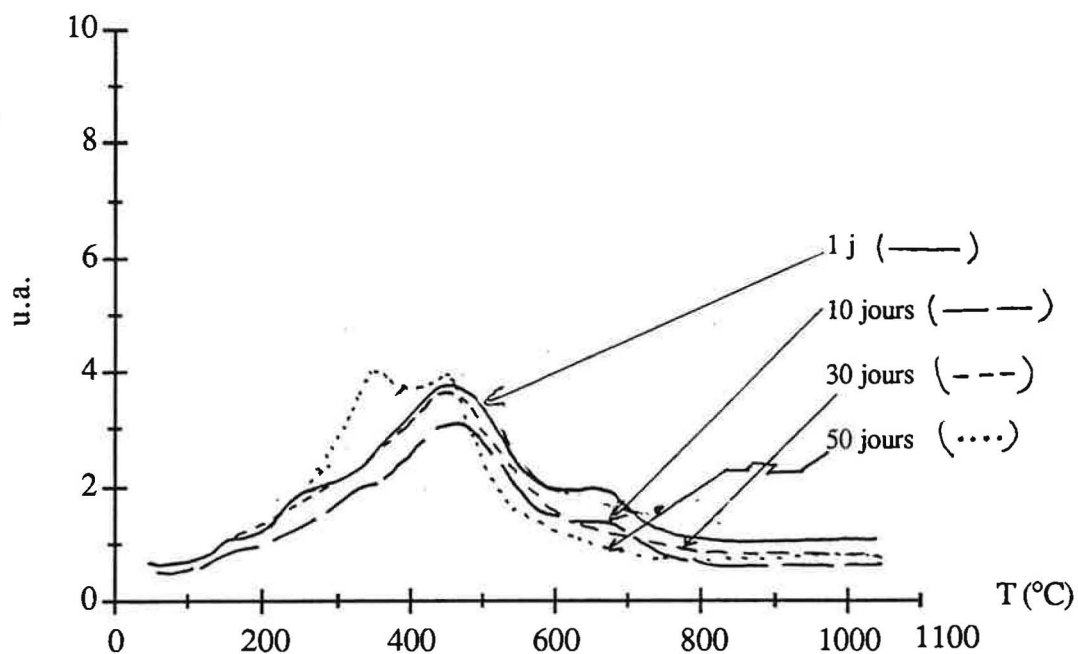


Figure IV.5a.

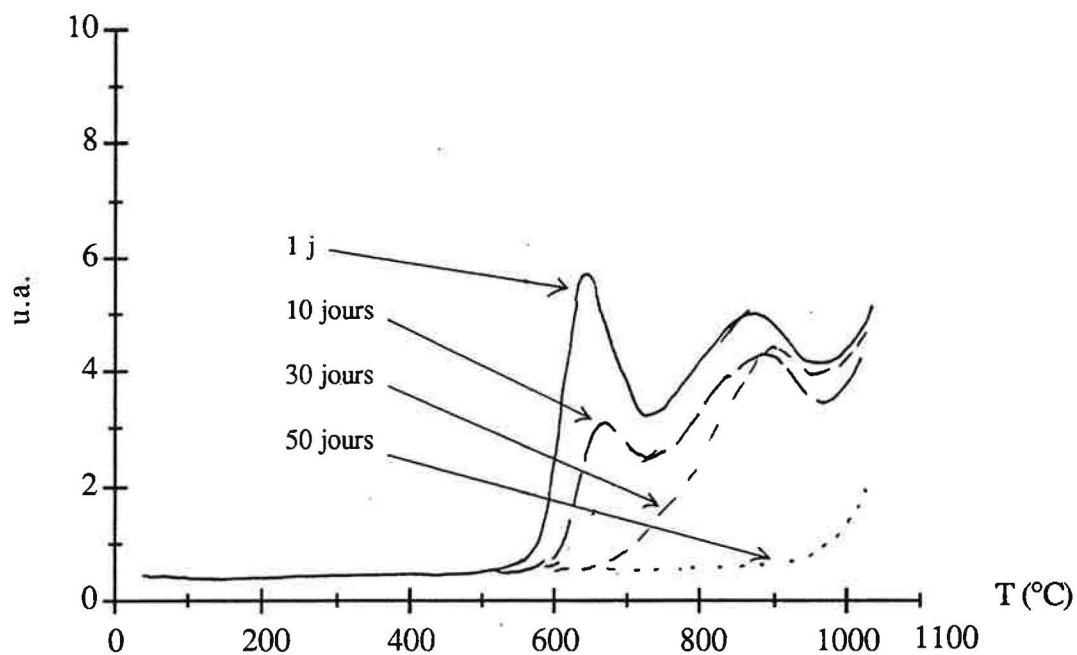


Figure IV.5b.

Figures IV.5a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 pour des échantillons recuits à 600°C, selon la procédure II. Le temps de stockage à l'air ambiant est compris entre 1 jour et 50 jours.

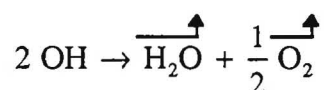
I.3.4. Génération des espèces adsorbées en surface. Essais de compréhension

Les espèces hydroxylées et oxygénées varient avec la température de recuit, le temps de stockage à l'air ambiant. Nous allons tout d'abord étudier les conditions de génération des espèces OH₆₅₀, O₆₅₀ et O₈₅₀, à partir d'échantillons pour lesquels nous nous sommes assurés qu'ils ne présentent pas initialement ces espèces.

I.3.4.1. Apparition des diverses espèces adsorbées en surface avec la température de traitement

Après l'observation des différentes espèces à la surface du dioxyde d'étain, diverses températures de traitement thermique sont appliquées afin de tenter une génération sélective de certaines d'entre elles. Les températures de traitement sont comprises entre 300°C et 850°C. La durée du traitement thermique est de 1 h. Les échantillons sont traités sous air de la pièce à diverses températures, puis ils sont refroidis rapidement (figure IV.6.) sous vide, et subissent un dégazage pendant 1 h avant la thermodésorption.

L'espèce O₉₀₀ existe sans la présence d'une espèce hydroxylée à cette même température. Les espèces O₆₅₀ et OH₆₅₀ apparaissent simultanément, dès que l'échantillon est traité à 300°C. Il peut donc s'agir soit d'une combinaison de 2 OH à proximité l'un de l'autre désorbant suivant la réaction :



soit d'un OH et d'un O, indépendant l'un de l'autre, mais s'adsorbant sur le même site d'adsorption.

Pour tenter d'apporter un élément de réponse à cette question, une comparaison des espèces adsorbées lors d'un traitement en température (600°C) sous divers gaz est étudiée.

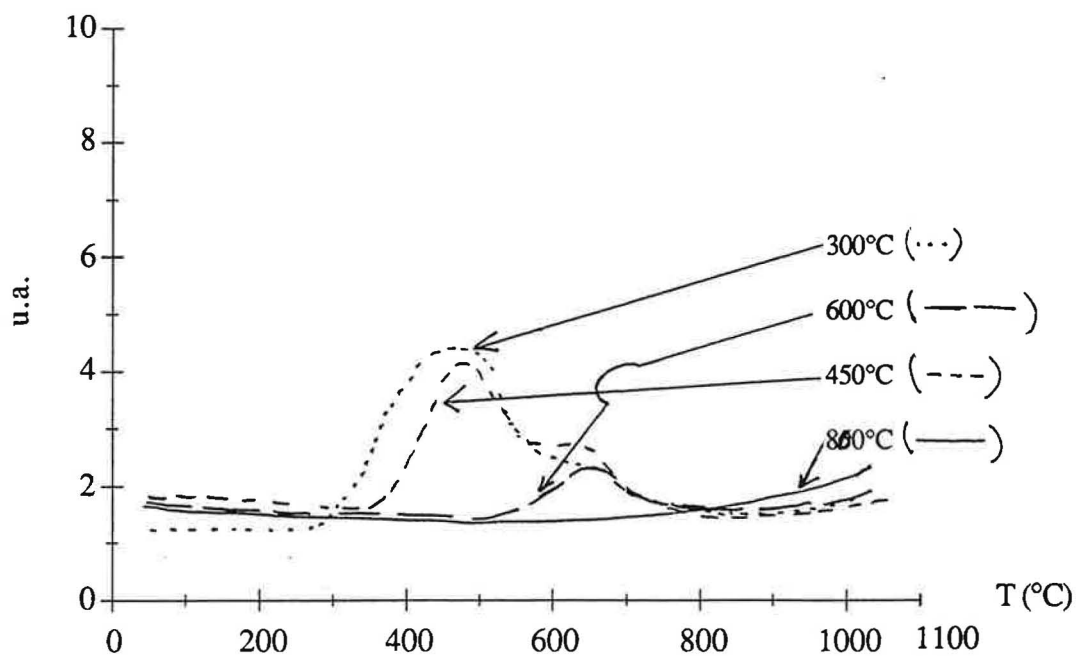


Figure IV.6a.

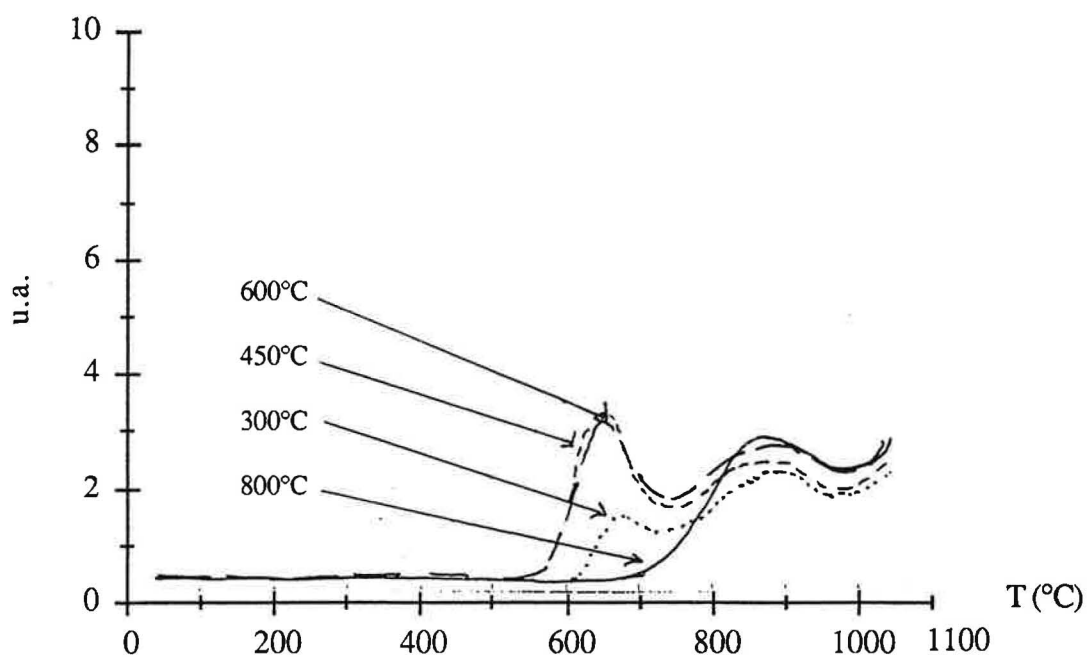


Figure IV.6b.

Figures IV.6a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 pour des échantillons traités à diverses températures sous air avant la thermodésorption, selon la procédure II.

1.3.4.2. Effets de l'oxygène, de l'eau, de l'argon sur les états de surface du dioxyde d'étain

Afin de pouvoir amener des éléments de compréhension quant aux liens entre les espèces oxygénées O_{650} et O_{900} d'une part, et aux liens entre l'espèce O_{650} et l'espèce hydroxylée OH_{650} d'autre part, des expériences de traitement gazeux sont conduites à l'intérieur même de l'enceinte de thermodésorption. L'objectif est de tenter de cerner les conditions d'existence de ces espèces. La procédure est la suivante :

- introduction de l'échantillon,
- montée de température, avec une rampe de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- palier de 15 min à 650°C sous vide,
- introduction du gaz étudié (O_2 , H_2O , $O_2 + H_2O$, Ar, vide) ; temps d'exposition : 15 min,
- mise sous vide,
- refroidissement rapide (1 min),
- dégazage 1 h,
- thermodésorption.

Des échantillons d'origine H.T.C. recuits à 600°C (figure IV.7.) et à 1200°C (figure IV.8.) sont étudiés.

Pour le recuit à 600°C en présence d'argon ou sous vide, il n'y a ni espèce oxygénée, ni espèce hydroxylée qui s'adsorbe à la surface de l'échantillon. Par contre, des sulfates sont présents à la surface. En présence d'oxygène seul, le thermogramme de la masse 18 est plat, alors que des O_{650} et des O_{900} existent. En présence d'oxygène et d'eau, des hydroxyles OH_{650} apparaissent, des oxygènes O_{650} et O_{900} sont présents. La quantité de O_{600} est supérieure à celle obtenue quand il y a seulement de l'oxygène. En présence d'eau seule, des OH_{650} sont présents, mais il n'y a pas d'espèce oxygénée. Ces différents pics d'espèces oxygénées ou hydroxylées ne semblent pas être reliés à des espèces sulfatées ou carbonatées.

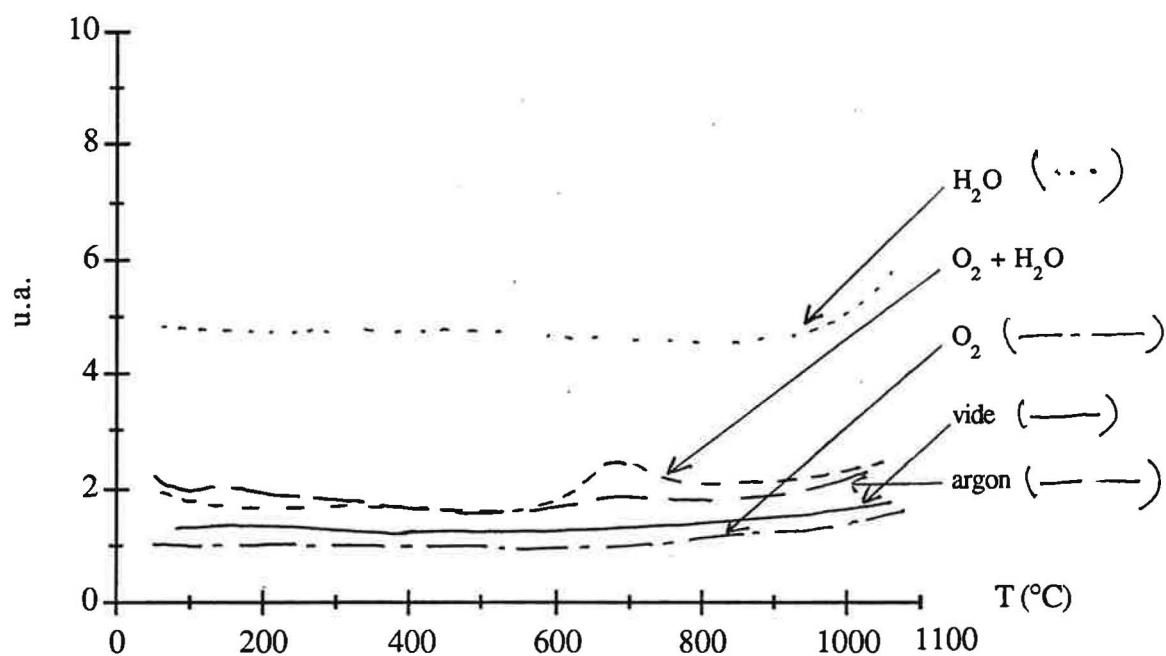


Figure IV.7a.

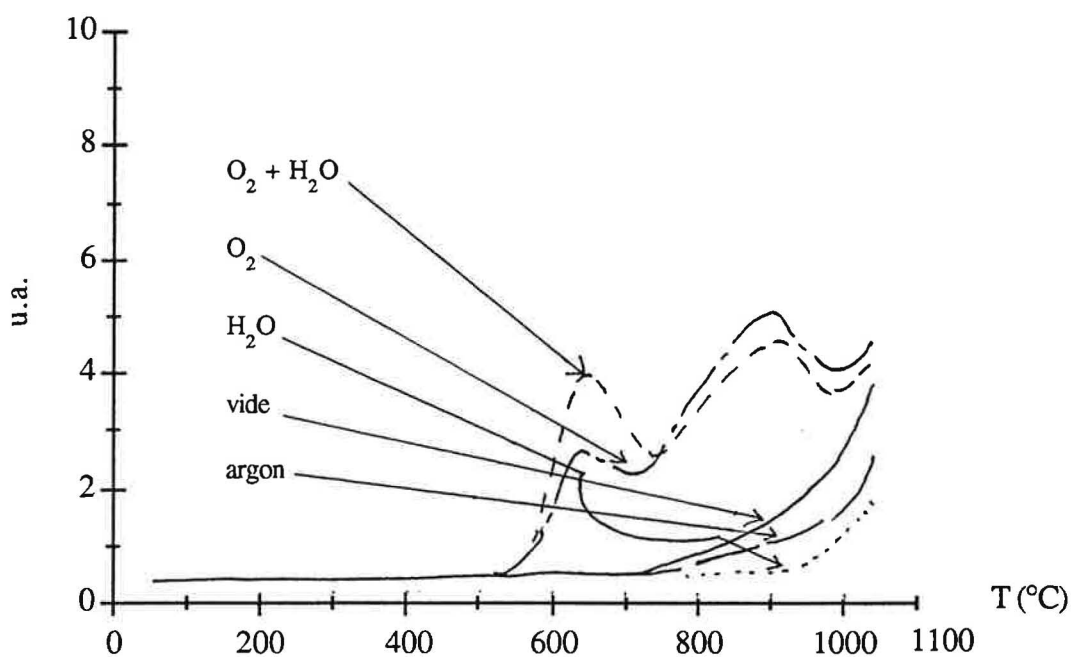


Figure IV.7b.

Figures IV.7a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 respectivement pour un échantillon recuit à 600°C et traité sous divers gaz à 600°C, selon la procédure II.

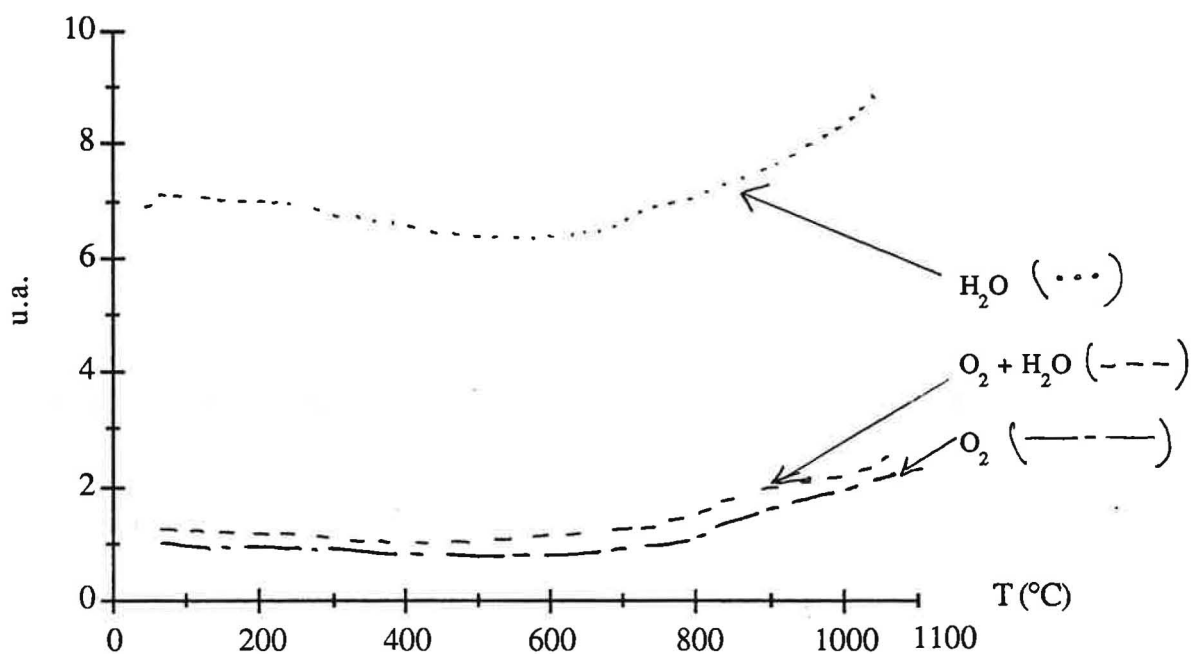


Figure IV.8a.

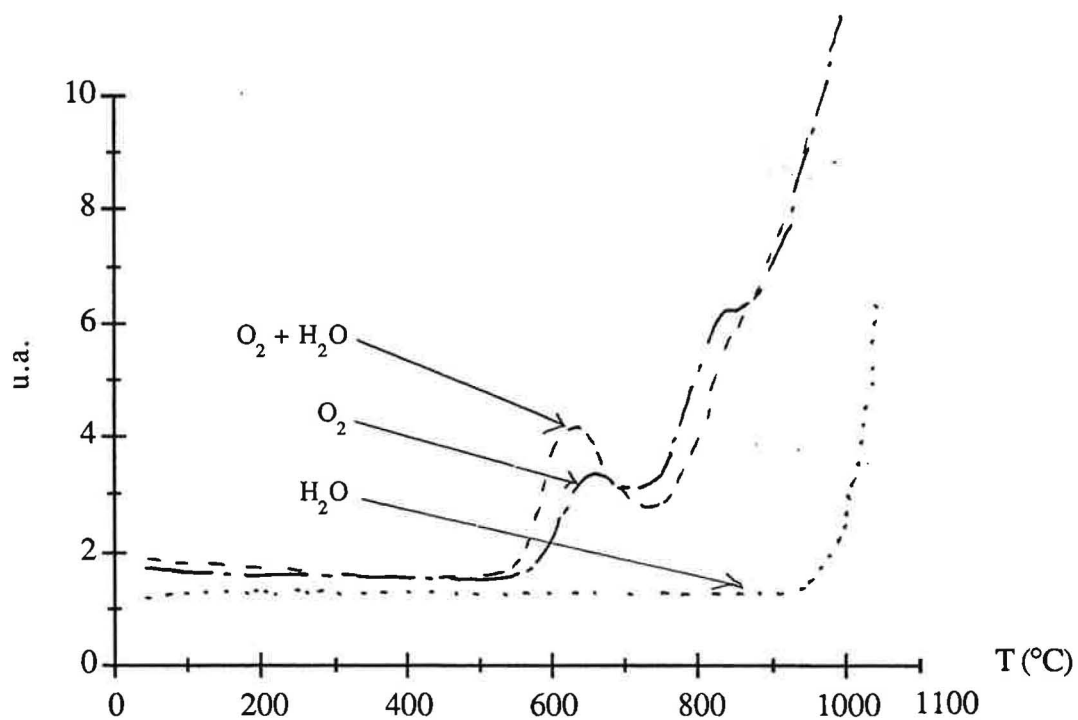


Figure IV.8b.

Figures IV.8a. et b. : thermogrammes des masses 18 et 32 respectivement pour un échantillon recuit à 1200°C et traité sous divers gaz à 600°C, selon la procédure II.

Pour le recuit à 1200°C, quel que soit le gaz, il n'y a pas d'espèce hydroxylée, ni sulfatée. Sous oxygène ou oxygène + eau, les espèces oxygénées O_{650} existent, de même que les O_{900} mais en très faible quantité. Là aussi, la quantité de O_{650} est plus importante en présence d'eau.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV.1. suivant :

Recuit à 600°C	OH_{650}	O_{650}	O_{900}	Sulfate
Vide	0	0	0	X
Ar	0	0	0	XX
O_2	0	X	X	0
$O_2 + H_2O$	X	XX	X	0
H_2O	0	0	0	0
Recuit à 1200°C	OH_{650}	O_{650}	O_{900}	Sulfate
O_2	0	X	X	0
$O_2 + H_2O$	0	XX	X	0
H_2O	0	0	0	0

0 : pas de pic

X : pic (X ou XX indiquent l'intensité relative du pic).

Tableau IV.1. : résumé des résultats expérimentaux des espèces oxygénées et hydroxylées adsorbées en surface du dioxyde d'étain.

L'existence du pic OH_{650} est conditionnée par la présence d'eau et d'oxygène simultanément, pour le recuit à 600°C. En l'absence d'oxygène, cette espèce ne peut pas s'adsorber à la surface du matériau. Ce pic n'apparaît pas pour le recuit à 1200°C. Les pics O_{650} et O_{900} sont reliés à la présence de l'oxygène. Ces deux espèces ne sont pas générées lorsque l'atmosphère est constituée seulement de vapeur d'eau. L'intensité du pic O_{650} est accrue si de l'eau est additionnée à l'oxygène, pour les deux recuits.

Il faut noter que, dans le cas où seule la vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte de thermodésorption, la mise sous vide est extrêmement lente, l'eau s'adsorbant sur les parois de l'installation. C'est ce qui explique l'intensité élevée de l'eau pour le recuit à 1200°C et la nécessité d'un temps de dégazage assez long.

Le résultat majeur de cette étude est que la vapeur d'eau et l'oxygène semblent avoir un site d'adsorption commun, donnant lieu à une désorption à 650°C. Par contre, le site sur lequel désorbe les oxygènes O_{900} semble être propre à l'oxygène. Pour vérifier cette hypothèse, une expérience complémentaire a été réalisée : un échantillon est traité à 750°C, sous O_2 , de telle sorte que la seule espèce présente à la surface soit l'espèce O_{900} . Cet échantillon, qui ne contient pas d'espèce OH, ni d'espèce O_{650} , est ensuite mis sous vide et refroidi très rapidement à 600°C. Il est maintenu dans ces conditions pendant 10 h. Il est ensuite refroidi brutalement à la température ambiante, puis dégazé pendant 1 h avant d'être étudié par thermodésorption. Cet échantillon ne présente alors ni espèce oxygénée autre que O_{900} , ni espèce hydroxylée. Cela met en évidence l'indépendance des sites O_{650} et O_{900} .

I.3.5. Conclusions

Plusieurs points assez différents ont été abordés dans ce chapitre. Après une étude comparative des deux poudres commerciales à notre disposition, il est conclu que les différences entre elles sont minimales. Une étude sur le mode de compression (Chapitre II) a aussi montré que ce paramètre n'avait pas grande influence sur l'état de surface du matériau.

Trois espèces hydroxylées sont mises en évidence sur la surface du dioxyde d'étain, qui désorbent à 400°C, à 500°C et à 650°C. La température de recuit est un paramètre qui modifie les propriétés de surface du dioxyde d'étain, notamment au niveau des espèces hydroxylées, où les OH_{500} disparaissent au fur et à mesure que la température de recuit s'élève. Les espèces OH_{400} , OH_{500} et OH_{650} existent à la surface du dioxyde d'étain recuit à 600°C. Par contre, le dioxyde d'étain recuit à 1200°C contient seulement les espèces OH_{400} . Deux espèces oxygénées ont été mises en évidence à la surface du dioxyde d'étain : O_{650} et O_{900} . Ces deux espèces (O_{650} et O_{900}) diminuent au fur et à mesure que la température de recuit s'élève. Le temps de recuit n'a pas d'influence sur le type et la quantité des espèces hydroxylées et oxygénées présentes à la surface du matériau.

Les espèces chimisorbées évoluent avec le temps de stockage à l'air ambiant des échantillons, notamment les espèces oxygénées. L'espèce O_{650} disparaît la première, puis l'espèce O_{900} diminue à son tour de manière significative. Ces évolutions peuvent être mises en parallèle avec les évolutions observées pour les capteurs de gaz à base de SnO_2 . L'espèce

oxygénée O_{650} diminue au fur et à mesure que la température de recuit s'élève. Il semble que l'espèce O_{900} ne soit pas modifiée par la température de recuit.

Ces diverses espèces chimisorbées peuvent être générées par des traitements thermiques accompagnés de mise sous vide, ou par des traitements gazeux. Ainsi, l'espèce O_{650} est générée par la vapeur d'eau et par l'oxygène, alors que l'espèce O_{900} est seulement générée par l'oxygène et l'espèce OH_{650} seulement par la vapeur d'eau.

II. Etude de la réactivité de surface

Au cours des études précédentes concernant l'influence de la température de recuit, des différences de comportement ont été observées entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C.

En effet, un échantillon recuit à 600°C n'a pas les mêmes variations de réponse électrique que le recuit à 1200°C, notamment au cours des mesures faites en descente de température sous alcool ou monoxyde de carbone (Chapitre II, figures II.16., II.17., II.18.). L'échantillon recuit à 600°C présente, sous alcool par exemple, un maximum de conductance à 220°C, alors que le recuit à 1200°C le présente à 400°C.

De plus, en ce qui concerne les états de surface, il a été constaté, dans la première partie de ce chapitre que l'échantillon recuit à 600°C contient beaucoup d'espèces hydroxylées qui désorbent à 500°C, et que l'échantillon recuit à 1200°C présente des espèces hydroxylées qui désorbent uniquement à 400°C. De plus, l'échantillon recuit à 1200°C contient nettement moins d'espèces hydroxylées que l'échantillon recuit à 600°C.

Il apparaît donc une similitude entre les évolutions des courbes $G = f(T)$ et celles des spectres de thermodésorption des espèces hydroxylées, en fonction de la température de recuit. Mais, dans le premier cas, les mesures sont faites sous alcool ou CO en descente de température, alors que dans le second cas, il s'agit uniquement de la désorption des espèces adsorbées en surface. Il semble donc pertinent d'étudier l'influence de l'alcool ou du CO sur la réactivité des échantillons pour tenter de corréler la désorption des espèces et les propriétés électriques du matériau.

Ceci nous a donc amené à envisager une étude sur la catalyse induite par ces deux types d'échantillons, pour tenter de mettre en parallèle les variations de conductance et d'activité catalytique. L'un des objectifs est de distinguer l'action du gaz lui-même et l'action des produits

issus de la décomposition de ce gaz. De plus, d'autres paramètres sont pris en compte, tel que, par exemple, la nature des électrodes.

Les mesures d'activités catalytiques et de conductance sont faites simultanément, en continue, sur le même échantillon de dioxyde d'étain.

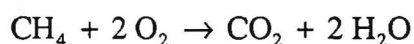
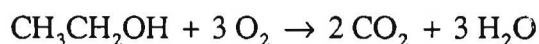
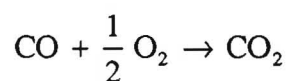
II.1. Appareillage. Technique expérimentale

Les expériences sont conduites en balayage gazeux. Le banc de test est le même que celui décrit au Chapitre II. Un analyseur infrarouge multi-gaz (CH_4 , CO , CO_2) est placé à la sortie de l'enceinte de mesure. Il permet de suivre des concentrations de gaz variant de 0 à 2000 ppm ou 0-1000 ppm suivant la gamme d'utilisation. L'analyse de la décomposition des gaz et les mesures de conductance électrique sont faites simultanément.

Le dispositif de mesure utilisé est le n° 1. Par rapport à l'enceinte n° 2, nous constatons que les températures des pics sont déplacées vers des températures plus basses. Cela est dû au four, qui a une inertie thermique plus importante.

Préalablement à toute expérience sur le matériau étudié, des vérifications sur le four seul ont été faites, afin de mesurer l'auto-décomposition des gaz dans le four. L'alcool et le monoxyde de carbone se décomposent en CO_2 et H_2O ou CO_2 pour l'un et l'autre. Le méthane ne donne lieu à aucune décomposition. La présence ou l'absence de vapeur d'eau modifie très légèrement la décomposition de l'alcool. Elle est sans influence sur l'oxydation du CO et du méthane.

Les réactions mises en jeu sont supposées être l'oxydation complète d'un gaz par l'oxygène :



Le taux de conversion ou activité catalytique est suivi par le rapport de la formation de CO_2 à la sortie du four sur la concentration (en ppm) du gaz étudié en entrée. Il est donné par la relation suivante :

$$T = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{gaz}]_{\text{entr e}}}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]_0} = \frac{[\text{CO}_2]}{300} \quad \text{pour l'oxydation du CO}$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4]_0} = \frac{[\text{CO}_2]}{1000} \quad \text{pour l'oxydation du CH}_4$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{[\text{CO}_2]}{80} \quad \text{pour l'oxydation de l'alcool.}$$

La concentration en CO_2 à la sortie du four est donc mesurée à l'aide de l'analyseur infrarouge, et elle est donnée en ppm. Pour l'oxydation du monoxyde de carbone et du méthane, l'activité catalytique est indifféremment donnée par la quantité de CO_2 en sortie du four ou par la quantité de gaz consommée après le passage dans l'enceinte de mesure. Il a été aussi vérifié que la présence d'or dans le four ne modifie pas l'auto-décomposition des gaz.

Les conditions expérimentales sont fixées précisément : le débit est fixé à 8 l/h. La masse des échantillons (et donc la taille) est toujours la même. En effet, l'activité catalytique varie avec ces deux paramètres, de manière significative. Elle diminue avec l'augmentation du débit et augmente avec l'accroissement de la masse de l'échantillon. Ainsi, notre intérêt se portera essentiellement sur les variations relatives d'activité catalytique et de conductance, et non pas sur les valeurs absolues de ces grandeurs.

II.2. Influence de la température de recuit et de la vapeur d'eau

Afin de corréliser les variations de conductance électrique aux variations d'activité catalytique et de mettre en évidence d'éventuelles différences entre les échantillons recuits à

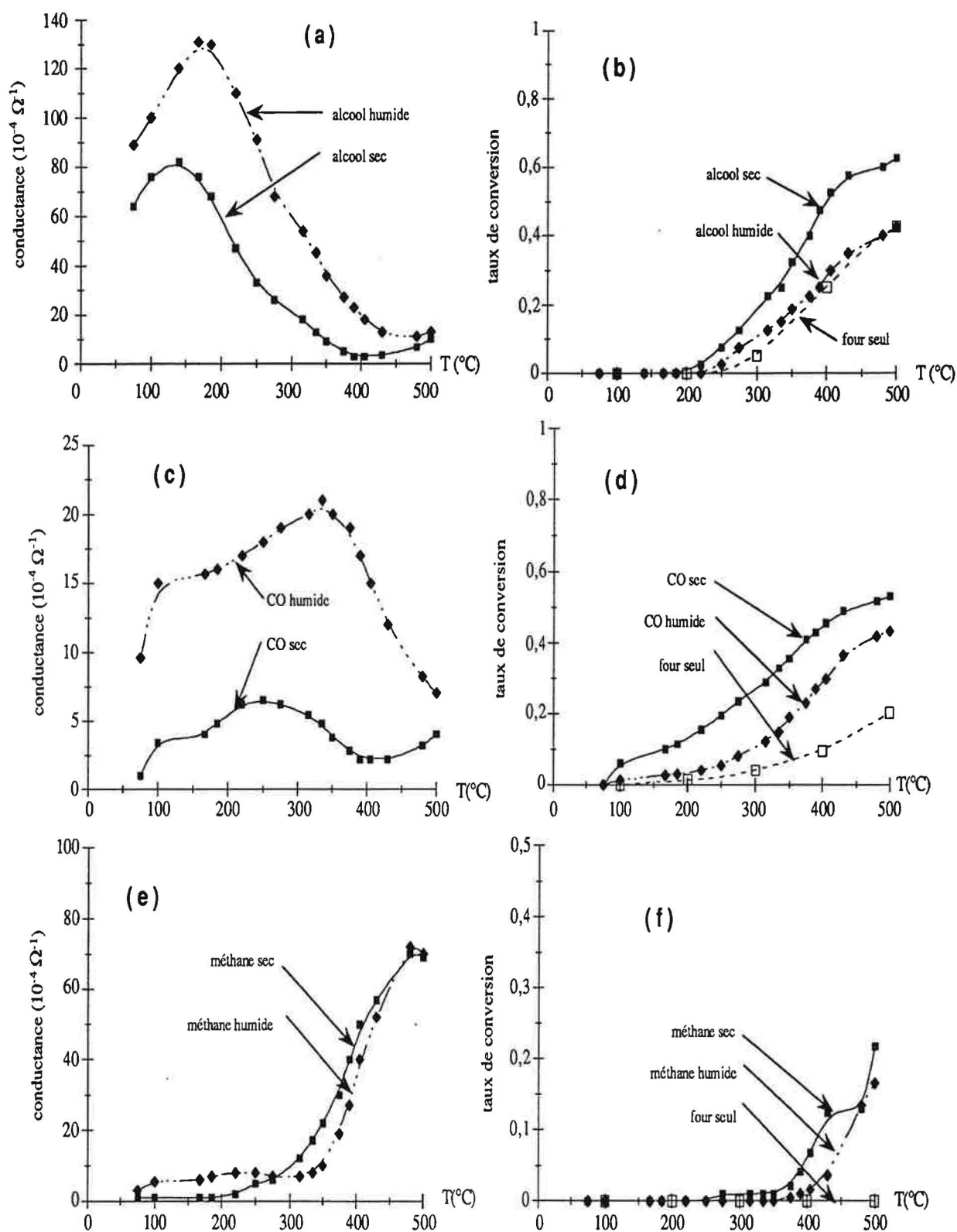
600°C ou à 1200°C, les échantillons de dioxyde d'étain sont étudiés sous divers gaz tels que le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthanol.

Les mesures sont donc faites en descente de température, de 500°C jusqu'à la température ambiante, sous balayage de gaz (8 l/h). L'atmosphère gazeuse peut éventuellement contenir de la vapeur d'eau ou non. Ainsi, chaque échantillon recuit à 600°C ou 1200°C est étudié en atmosphère sèche ou humide (figures IV.9. et IV.10.). Au Chapitre II, nous avons observé que ces échantillons présentaient des comportements électriques différents. C'est pourquoi ces deux températures de recuits sont étudiées ici. Ces deux échantillons ont des électrodes d'or.

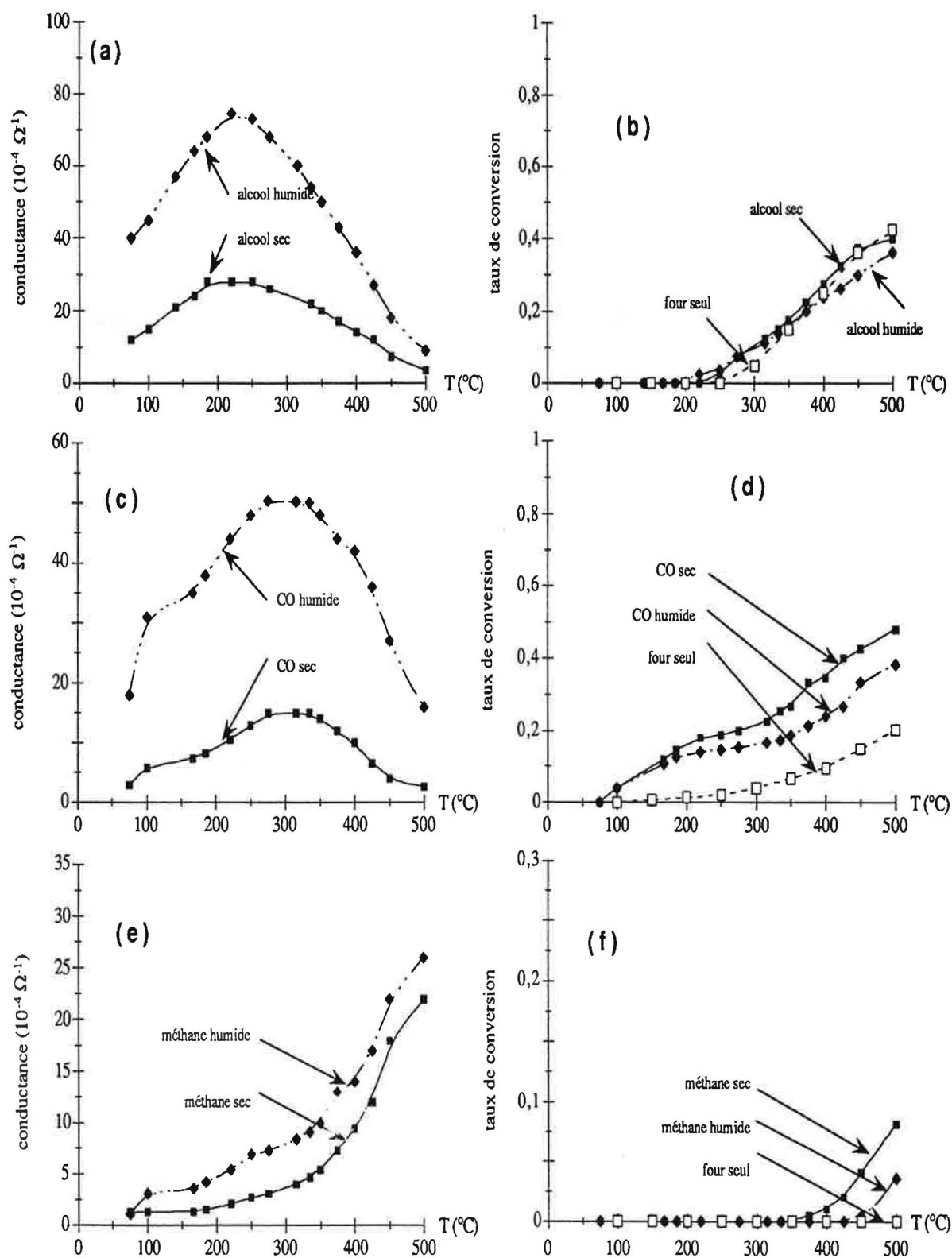
Il ne nous a pas été possible de distinguer l'action du gaz étudié de l'action des produits de décomposition, notamment sous méthane, car en augmentant la masse de l'échantillon, le taux de décomposition du méthane augmente. D'où une diminution de la pression partielle de CH_4 et une augmentation de la pression partielle de CO_2 . Or, nous savons, par ailleurs (Chapitre III) que la conductance diminue avec la diminution de la pression partielle de CH_4 , mais aussi avec l'augmentation de la pression partielle de CO_2 (en fait, presque indépendant, dans ce cas, pour l'échantillon recuit à 600°C). Ainsi, les deux effets vont dans le même sens.

La présence de vapeur d'eau induit une diminution de l'activité catalytique, dans tous les cas. Cette diminution est plus importante sur l'échantillon recuit à 600°C que sur l'échantillon recuit à 1200°C. Par contre, la vapeur d'eau induit une augmentation de conductance dans tous les cas excepté pour l'échantillon recuit à 600°C sous méthane. Le pic de conductance de l'échantillon recuit à 600°C est déplacé en température, de 140°C à 180°C quand la vapeur d'eau est additionnée à l'alcool, et de 250°C à 340°C pour le monoxyde de carbone. La présence de vapeur d'eau déplace donc le maximum de conductance à plus haute température. Ce phénomène n'est pas observé sur l'échantillon recuit à 1200°C.

Il apparaît peu de différences de l'activité catalytique entre les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C. Le maximum de conductance sous alcool se situe vers 180°C ou 260°C selon si l'échantillon est recuit à 600°C ou à 1200°C respectivement. Les taux de conversion sont du même ordre, et les maximums des courbes $G = f(T)$ ne sont pas aux mêmes températures. L'action de l'eau est nettement plus faible sur l'échantillon recuit à 1200°C que sur celui recuit à 600°C. Sous méthane, l'échantillon recuit à 600°C présente une diminution de conductance entre 300°C et 500°C quand il y a de la vapeur d'eau. C'est le seul cas où ce phénomène a été observé. Il a été vérifié avec d'autres échantillons et d'autres enceintes de mesure.



Figures IV.9. : variations de la conductance et de l'activité catalytique pour un échantillon recuit à 600°C . Les mesures sont faites sous alcool (IV.9a. et b.), monoxyde de carbone (IV.9c. et d.), méthane (IV.9e. et f.), en atmosphère sèche ou humide.



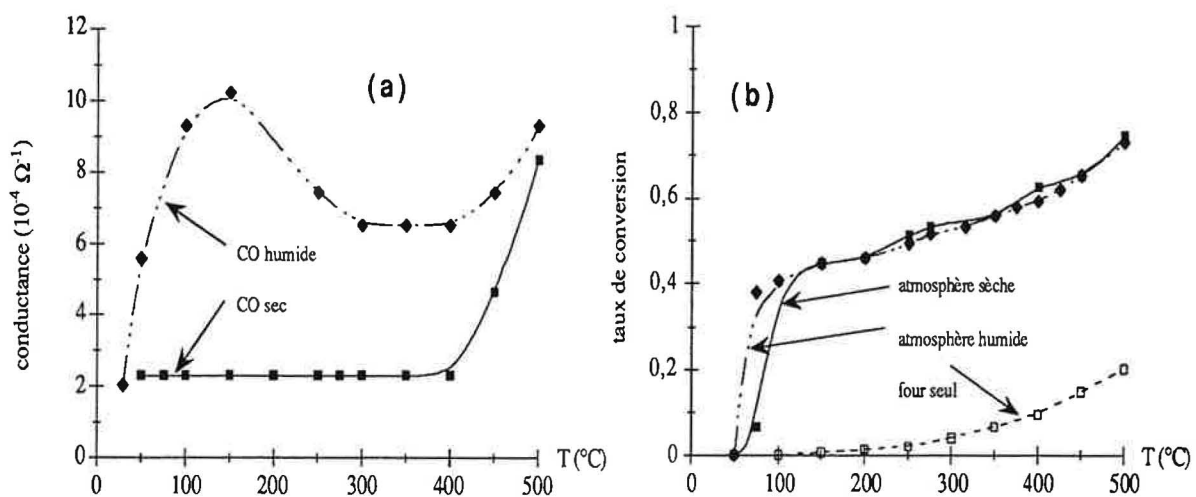
Figures IV.10. : variations de la conductance et de l'activité catalytique pour un échantillon recuit à 1200°C. Les mesures sont faites sous alcool (IV.10a. et b.), monoxyde de carbone (IV.10c. et d.), méthane (IV.10e. et f.), en atmosphère sèche ou humide.

II.3. Nature des électrodes

Toutes les expériences précédentes ont été réalisées avec des échantillons comportant des électrodes d'or. Or, il a été préalablement vérifié que l'or ne modifie pas la décomposition des gaz. L'échantillon de dioxyde d'étain utilisé pour ce test est un échantillon recuit à 600°C. Les électrodes sont en platine. Leur épaisseur est de 4000 Å.

D'après les courbes précédentes, notamment sous alcool et monoxyde de carbone, l'augmentation de conductance observée sur les courbes $G = f(T)$ peut être reliée à l'arrêt de l'activité catalytique : la corrélation entre la conductance et l'activité catalytique est inverse. De plus, il a été préalablement observé que la présence de platine modifiait les performances électriques des capteurs de gaz. Nous avons donc décidé d'étudier des échantillons avec des électrodes de platine. Or, les expériences conduites sur des échantillons avec des électrodes de platine tendent à prouver que les variations de l'activité catalytique et de la conductance en fonction de la température de mesure sont liées (figure IV.11.) : en effet, les courbes $G = f(T)$ obtenues sous CO sont très différentes alors que les variations de l'activité catalytique sont quasiment superposables.

De plus, cet effet particulier n'est pas simplement dû à la présence de platine, mais bien à une interaction particulière entre le platine et le dioxyde d'étain (spill-over par exemple). En effet, si un fil de platine est placé à côté d'un échantillon avec des électrodes d'or, les variations électriques observées sont identiques à celle d'un échantillon avec des électrodes d'or seul, alors que le taux de conversion est semblable au précédent (figure IV.11.).



Figures IV.11. : variations de conductance (a) et d'activité catalytique (b) mesurées sous CO pour un échantillon recuit à 600°C avec des électrodes de platine.

II.4. Conclusions

De façon générale, il semble que la corrélation entre les variations de conductance et d'activité catalytique soient inverses : la conductance augmente lorsque l'activité catalytique augmente. Ce même phénomène est observé lorsque de la vapeur d'eau est additionnée dans l'atmosphère environnante : la présence de vapeur d'eau induit une diminution de l'activité catalytique, et une augmentation de la conductance électrique sous gaz, mesurée en descente de température. Ceci est vrai dans tous les cas étudiés, sauf pour l'échantillon recuit à 600°C sous méthane. Pour le monoxyde de carbone, cette augmentation de la valeur de la conductance électrique est particulièrement importante. Mais, dans ce cas, les mesures faites avec un échantillon ayant des électrodes de platine soulignent la particularité et la complexité des mécanismes réactionnels pouvant intervenir entre ce gaz et le dioxyde d'étain.

Les différences entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C sont surtout significatives pour les variations électriques. Par contre, les différences d'activité catalytique observées entre ces deux recuits sont peu significatives. Cependant, l'influence de la vapeur d'eau est surtout notable sur l'échantillon recuit à 600°C, alors que peu de différences ont été constatées entre sec et humide pour l'échantillon recuit à 1200°C. Nous rappelons qu'au cours de l'étude sur les pressions partielles de gaz, en isotherme, nous avons observé que les variations de conductance des échantillons recuits à 600°C sont pratiquement indépendantes de la pression partielle de vapeur d'eau. Ceci semble être relié aux espèces OH_{650} , qui sont présentes à la surface du recuit à 600°C, et quasiment absentes de la surface de l'échantillon recuit à 1200°C.

III. Conclusions

L'objectif de cette étude était de mettre en lumière des liens éventuels entre la morphologie, la conductance, et la réactivité des échantillons de dioxyde d'étain.

Dans le Chapitre II, nous avons observé que l'évolution des courbes $G = f(T)$ dépendait du recuit (600 - 1200°C). Ceci constitue un point essentiel de cette étude car les performances des capteurs sont très étroitement liées à l'exploitation rationnelle de ces courbes. Cette évolution des courbes $G = f(T)$ peut être liée :

- à la morphologie du matériau, le diamètre des grains par exemple,

- au comportement intrinsèque du SnO_2 ,
- aux espèces présentes à la surface.

Nous avons cherché, dans ce chapitre, à répondre au dernier point, les deux autres points ayant été abordés aux Chapitres II et III respectivement.

Globalement, plus l'échantillon est recuit à haute température, plus la quantité d'espèces qui désorbent diminue, et ceci est vrai aussi bien pour les espèces hydroxylées que les espèces oxygénées. Les deux espèces oxygénées mises en évidence (O_{650} et O_{900}) semblent diminuer en proportion identique lorsque la température de recuit augmente. Par contre, dans le cas des groupements hydroxyles, il semble que le départ soit sélectif. En effet, les espèces OH_{500} et OH_{650} diminuent plus rapidement que l'espèce OH_{400} , ces dernières paraissant être les seules espèces qui restent à la surface d'un échantillon recuit à 1200°C .

Le temps de stockage est aussi un paramètre important à prendre en compte pour les études sur les capteurs car les propriétés électriques du capteur évoluent dans le temps. Des études menées, par ailleurs, ont montré que ces évolutions paraissent être reliées en partie à l'humidité ambiante (pression partielle de vapeur d'eau). Pour les espèces oxygénées, nous avons observé la diminution de l'espèce O_{650} avant l'espèce O_{900} . Le mécanisme de disparition de ces espèces oxygénées n'est actuellement pas connu, malgré l'importance que cela peut présenter pour nos études sur l'évolution des capteurs dans le temps. En ce qui concerne les espèces hydroxylées, les évolutions avec le temps de stockage ne sont pas très précises, même si la tendance générale semble être une légère diminution au cours du temps de stockage.

La réactivité de surface est fortement dépendante des espèces adsorbées en surface. Cette étude a été entreprise à la suite de la caractérisation des espèces adsorbées à la surface du dioxyde d'étain. L'influence de la vapeur d'eau a été soulignée, d'une part sur les variations de $G = f(T)$, et d'autre part sur les variations de l'activité catalytique : la présence de vapeur provoque une augmentation de conductance et une diminution de l'activité catalytique dans presque tous les cas. L'influence de la température de recuit est nette sur les performances électriques des échantillons. Par contre, l'activité catalytique y est peu sensible.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il n'apparaît pas de lien évident entre toutes les caractéristiques du matériau. Néanmoins, les différences observées entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C sont confirmées par l'ensemble de ces travaux portant sur la morphologie, les états de surface, les propriétés électriques. Ceci nous conduit donc à aborder l'étude de ce matériau d'un point de vue différent, qui consiste à prendre en compte les

défauts intrinsèques de ce matériau pour en expliquer le comportement. Ce point est développé au cours du Chapitre V.

CHAPITRE V

Interprétation

I. Rappels des principaux résultats

Au cours des chapitres précédents, nous avons observé que la texture et la morphologie du dioxyde d'étain sont modifiées par le procédé de frittage. Au cours de ce traitement, nous constatons que la surface spécifique des échantillons diminue d'un facteur 5, lorsque la température de recuit s'élève de 600°C à 1200°C, et, simultanément, le rayon moyen des pores augmente, ainsi que le diamètre moyen des grains.

Les variations de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit, mesurée sous air dans des conditions isothermes, ou sous gaz à une température donnée, forment des courbes avec un maximum pour une température de recuit d'environ 1000°C. Les variations de la conductance électrique mesurées en descente de température sous alcool et sous monoxyde de carbone présentent deux maximums, à 220°C et à 400°C. Les intensités relatives de ces maximums varient avec la température de recuit : le maximum à 400°C est favorisé par des recuits à haute température.

Une étude par thermodésorption indique que les espèces adsorbées varient avec le traitement thermique appliqué au matériau. Un échantillon recuit à 600°C présente des espèces hydroxylées désorbant à 400°C, 500°C et 650°C, alors qu'un échantillon recuit à 1200°C présente une seule espèce hydroxylée qui désorbe à 400°C. Au niveau des espèces oxygénées, nous constatons peu de différences. Cette étude des états de surface du dioxyde d'étain est complétée par une étude de catalyse. Les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C sont quasiment identiques en ce qui concerne les variations de l'activité catalytique sous différents gaz en descente de température. Par contre, l'action de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique est plus importante sur le recuit 600°C que sur le recuit à 1200°C.

Concernant les lois de pression mesurées en isotherme à 300°C et à 500°C sous oxygène, les résultats entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C sont différents. De plus, ils sont peu reproductibles pour un même type d'échantillons. Ces résultats ne seront donc pas pris en compte au cours de cette interprétation.

Concernant les lois de pression mesurées en isotherme à 600°C et sous oxygène ou sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée, les échantillons recuits à 600°C

et à 1200°C se comportent de la même manière : la pente $-1/n$ de la droite $\log G = f(\log P_{O_2})$ est de $-1/6$ et $-1/4$ sous oxygène sans et avec vapeur d'eau. Par contre, en ce qui concerne les lois de pression sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixé, les comportements électriques de ces deux échantillons sont différents. En effet, l'échantillon recuit à 1200°C présente une dépendance significative avec la vapeur d'eau, alors que l'échantillon recuit à 600°C semble posséder des caractéristiques électriques indépendantes des variations de pression partielle de vapeur d'eau.

Nous allons tenter, dans ce chapitre, d'expliquer l'ensemble des résultats observés. Dans un premier temps, nous allons présenter une interprétation des lois de variation de la conductance électrique en tenant compte des défauts intrinsèques du matériau. Puis, cette modélisation sera affinée en tenant compte des états de surface et des espèces adsorbées.

Nous tenterons, dans un deuxième temps, et en tenant compte de l'interprétation précédente, d'apporter une interprétation qualitative de l'allure des courbes $G = f(T)$ (conductance électrique en fonction de la température de mesure). Nous essaierons donc de corréler la présence des maximums de conductance avec les différents types d'espèces hydroxylées présentes à la surface du dioxyde d'étain.

II. Modèle de défauts intrinsèques

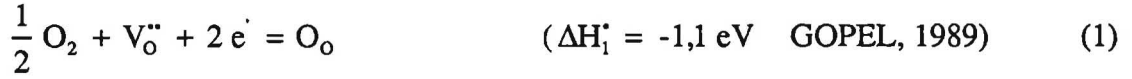
II.1. Ecriture du modèle et expression de la conductance électrique

II.1.1. Ecriture du modèle

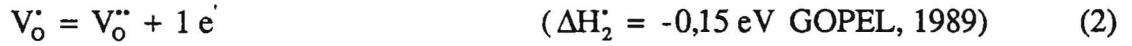
En s'appuyant sur le modèle des défauts ponctuels au premier chapitre, et compte tenu de l'existence des espèces hydroxylées et des lois de pression expérimentale obtenues en présence de vapeur d'eau, quatre défauts sont pris en compte pour l'écriture des réactions quasichimiques :

- (e^-) , concentration en électrons libres
- $(V_O^{..})$, concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées
- (V_O^{\cdot}) , concentration en lacunes d'oxygène simplement ionisées
- (OH_O^{\cdot}) , concentration en espèces hydroxylées sur des sites oxygène.

Nous rappelons que l'interaction entre l'oxygène et le SnO₂ s'écrit:



Les lacunes simplement et doublement ionisées sont en équilibre:



L'adsorption de l'eau est supposée s'effectuer par adsorption d'espèces hydroxylées (voir Chapitre IV). La taille du groupe OH est proche de celle de l'atome d'oxygène seul, ce groupe peut donc aisément s'adsorber sur des lacunes d'oxygène du réseau. L'interaction entre l'eau et le SnO₂ peut s'écrire, comme cela a déjà été fait sur des matériaux semblables au dioxyde d'étain (METHIVIER, 1992) :



L'équation d'électroneutralité entre les défauts est la suivante :

$$(e') = 2 (V_O^{\bullet\bullet}) + (V_O^{\bullet}) + (OH_O^{\bullet})$$

K₁, K₂ et K₃ sont les constantes d'action de masse relatives aux réactions (1), (2) et (3) respectivement :

$$K_1 = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} (V_O^{\bullet\bullet}) (e')^2}$$

$$K_2 = \frac{(V_O^{\bullet\bullet}) (e')}{(V_O^{\bullet})}$$

$$K_3 = \frac{(OH_O^{\bullet})^2}{P_{H_2O} (V_O^{\bullet\bullet})}$$

Pour simplifier la résolution du système, les calculs sont faits en utilisant l'approximation de Brouwer. Cela consiste simplement à considérer, dans l'expression de la neutralité électrique, un unique défaut majoritaire de chaque côté de l'égalité. Dans cette étude, 3 cas de Brouwer sont ainsi définis :

$$(\text{OH}_\text{O}^\bullet) = (e^\bullet) \quad (\text{i})$$

$$(\text{V}_\text{O}^\bullet) = (e^\bullet) \quad (\text{ii})$$

$$2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}) = (e^\bullet) \quad (\text{iii})$$

Pour chaque cas de Brouwer, les concentrations en défauts sont calculées, par l'intermédiaire des constantes d'action de masse. Prenons par exemple le cas (iii). On a alors :

$$K_1 = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} \frac{1}{2} (e^\bullet)^3}$$

d'où :

$$(e^\bullet)^3 = \frac{2}{K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

soit :

$$(e^\bullet) = 2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} = 2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$$

A partir de K_3 , il est possible d'obtenir la concentration en $\text{OH}_\text{O}^\bullet$:

$$(\text{OH}_\text{O}^\bullet)^2 = K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}) = 2^{-2/3} K_1^{-1/3} K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

soit :

$$(\text{OH}_\text{O}^\bullet) = 2^{-1/3} K_1^{-1/6} K_3^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/12}$$

La concentration en lacunes d'oxygène simplement ionisées est obtenue à partir de K_2 :

$$(V_o^\bullet) = \frac{(V_o^{\bullet\bullet})(e^-)}{K_2}$$

soit :

$$(V_o^\bullet) = 2^{-1/3} K_1^{-2/3} K_2^{-1} P_{O_2}^{-1/3}$$

L'ensemble de ces calculs, pour chaque cas de Brouwer, est résumé dans le tableau V.1.

Cas de Brouwer	(iii) $2(V_o^{\bullet\bullet}) = (e^-)$	(ii) $(V_o^\bullet) = (e^-)$	(i) $(OH_o^\bullet) = (e^-)$
Concentration en défauts			
(e^-)	$2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_1^{-1/4} K_3^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$
$(V_o^{\bullet\bullet})$	$2^{-2/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	K_2	$K_1^{-1/2} K_3^{-1/2} P_{H_2O}^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$
(V_o^\bullet)	$2^{-1/3} K_1^{-2/3} K_2^{-1} P_{O_2}^{-1/3}$	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_1^{-3/4} K_2^{-1} K_3^{-1/4} P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{-3/8}$
(OH_o^\bullet)	$2^{-1/3} K_1^{-1/6} K_3^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$	$K_2^{1/2} K_3^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}$	$K_1^{-1/4} K_3^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$

Tableau V.1. : concentrations en défauts pour chacun des cas de Brouwer.

II.1.2. Expression de la conductance

On peut raisonnablement prendre en compte, pour écrire la conductance électrique dans ce matériau, la concentration en électrons. Nous savons, de plus, d'après l'étude de la mise en forme qui se trouve au Chapitre II que la conductivité σ est directement proportionnelle à la conductance G . Nous savons que la conductance électrique dans un matériau est le produit de la

concentration en porteurs par la mobilité des porteurs. Dans le cas du dioxyde d'étain, qui est un semi-conducteur de type n, nous avons donc $G = k (e^-)$ (voir Chapitre I).

Expérimentalement, les valeurs de n obtenues en isotherme à 600°C au cours de l'étude des variations du logarithme de la conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène (pente = -1/n) sont 6 et 4 pour l'oxygène seul et l'oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée, respectivement.

Or, d'après le tableau des cas de Brouwer présenté, nous avons, dans les deux cas de Brouwer suivants :

$$2 (V_{O^{\bullet\bullet}}) = (e^-) \quad \text{et} \quad (V_{O^{\bullet}}) = (e^-)$$

les concentrations en électrons suivantes :

$$(e^-) = 2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{et} \quad (e^-) = K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

respectivement. Ce qui nous donne :

$$\log (e^-) = -\frac{1}{6} \log P_{O_2} + A \quad \text{et} \quad \log (e^-) = -\frac{1}{4} \log P_{O_2} + B$$

$$\text{avec : } A = \log (2^{1/3} K_1^{-1/3})$$

$$B = \log (K_1^{-1/2} K_2^{-1/2})$$

Or, puisque la conductance est identifiée à la concentration en électrons, nous obtenons les relations de proportionnalité suivantes :

$$\log G \propto -\frac{1}{6} \log P_{O_2} \quad \text{et} \quad \log G \propto -\frac{1}{4} \log P_{O_2}$$

pour les deux atmosphères gazeuses précédemment citées (O_2 et $O_2 + H_2O$).

Mais d'après ce modèle, le passage d'un cas de Brouwer à l'autre est provoqué par un changement de pression d'oxygène, dite pression limite. Or, expérimentalement, ce changement

est dû à l'introduction d'une pression de vapeur d'eau. Cette explication ne convient donc pas. De plus, la conductance présente, expérimentalement, une variation avec la pression de vapeur d'eau, qui n'apparaît pas ici dans les expressions des concentrations en électrons.

Le calcul de la pression limite entre le cas :

$$2 (V_O^{\bullet\bullet}) = (e^{\cdot}) \quad \text{et} \quad (V_O^{\cdot}) = (e^{\cdot})$$

se fait de la manière suivante : à la pression qui limite les deux domaines, on a $(e^{\cdot})_{\text{iii}} = (e^{\cdot})_{\text{ii}}$, c'est-à-dire que les concentrations sont identiques. On obtient donc :

$$P_{O_2} = 2^{-4} K_1^{-2} K_2^{-6}$$

La pression de vapeur d'eau n'intervient pas dans ce terme.

Ainsi, pour exprimer les variations de conductance avec la pression d'oxygène et la pression de vapeur d'eau, nous allons étudier la possibilité de prendre en compte deux défauts. Pour le choix de ces deux défauts, il faut tenir compte que, d'une part il est généralement admis que le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type électronique, et d'autre part que les variations expérimentales de la conductance avec la pression de vapeur d'eau sont décroissantes (quand il y en a). C'est pourquoi nous avons supposé que la conductance électrique peut être due soit aux électrons et aux lacunes d'oxygène doublement ionisées ($G \# (e^{\cdot}) + (V_O^{\bullet\bullet})$), soit aux électrons et aux lacunes d'oxygène simplement ionisées ($G \# (e^{\cdot}) + (V_O^{\cdot})$). Nous précisons que l'expression de la conductance doit être la même pour l'échantillon recuit à 600°C et à 1200°C (même défaut).

Dans cette hypothèse où la conductance est due à deux défauts, le défaut (OH_O^{\cdot}) ne peut pas être pris en compte, car, dans cette éventualité, la conductance théorique est fortement dépendante de la pression de vapeur d'eau, quel que soit le cas de Brouwer (+1/2 pour les deux premiers cas, et +1/4 pour le troisième cas), ce qui n'a pas été observé expérimentalement. De plus, cette dépendance serait croissante. Or, expérimentalement en présence de vapeur d'eau, il a été constaté que cette variation est faible ou très faible, et qu'elle est décroissante.

Nous allons donc, dans un premier temps, étudier les ajustements des variations sous oxygène seul, puis sous oxygène additionné de vapeur d'eau, et enfin sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène. Par ajustement, nous entendons un calcul mathématique

permettant de tracer une variation théorique de la conductance en fonction de la pression qui soit la plus proche possible des variations expérimentales. Ceci sera effectué pour les deux expressions possibles de la conductance électrique. Enfin, nous vérifierons que les variations expérimentales de la masse peuvent être expliquées par ce modèle.

II.2. Ajustement du modèle aux variations expérimentales de la conductance électrique

II.2.1. Etude des lois de pression obtenues sous oxygène seul. Ajustement avec le modèle

Les variations expérimentales de la conductance électrique avec la pression d'oxygène sont ajustées au modèle par l'intermédiaire du cas de Brouwer 2 ($V_O'' = (e^-)$), qui est le plus probable (compte tenu des remarques faites ci-dessus concernant les variations expérimentales de la conductance avec la pression de vapeur d'eau). Néanmoins, nous avons étudié les ajustements des courbes expérimentales avec les autres cas de Brouwer, mais ceux-ci donnent de très mauvais résultats. Cette étude est faite en l'absence de vapeur d'eau. Compte tenu des remarques faites ci-dessus, la conductance électrique est donnée par :

$$G = \mu_e (e^-) + \mu_V (V_O'') \quad \mu_x : \text{mobilité du défaut X}$$

ou bien :

$$G = \mu_e (e^-) + \mu_V (V_O') \quad \mu_x : \text{mobilité du défaut X}$$

L'ajustement des courbes expérimentales avec les expressions théoriques de la conductance permet d'étudier l'adéquation du modèle à l'expérience. Dans le cas où la conductance est exprimée par l'intermédiaire de deux défauts, (e^-) et (V_O') par exemple, on a alors :

$$G = a 2^{1/3} K_1^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6} + b 2^{-1/3} K_1^{-2/3} K_2^{-1} P_{O_2}^{-1/3}$$

a, b sont des coefficients qui prennent en compte la mobilité du défaut. La conductance électrique peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$G = 2^{1/3} \alpha_1 P_{O_2}^{-1/6} + 2^{-1/3} \alpha_2 P_{O_2}^{-1/3}$$

L'ajustement est effectué par rapport à la variation de la conductance expérimentale en fonction des pressions, avec la meilleure corrélation possible. L'ajustement permet d'obtenir les coefficients α_1 et α_2 , ainsi que le coefficient de corrélation. Les coefficients α_1 et α_2 calculés au cours de l'ajustement doivent être positifs, car ils sont les produits de constantes d'équilibre et de mobilité des porteurs.

Dans le cas où la conductance est exprimée à l'aide des défauts (e^-) et ($V_O^{''}$), l'expression de la conductance utilisée pour l'ajustement est :

$$G = (2^{-2/3} + 2^{1/3}) \alpha_1 P_{O_2}^{-1/6}$$

d'après les expressions des concentrations en électrons et lacunes d'oxygène doublement ionisées calculées par le modèle.

Quelques courbes expérimentales, avec leurs ajustements, sont présentées sur les figures V.1. et V.2. Ces courbes sont obtenues d'après les variations log-log présentées au Chapitre III. Ces ajustements sont calculés par une méthode itérative (maximum 100 itérations), à l'aide du logiciel commercial Kaleidagraph. Les coefficients α_1 et α_2 sont calculés de telle sorte que la courbe calculée soit la plus proche possible des points expérimentaux (méthode des moindres carrés). R est le coefficient de corrélation.

L'ensemble des coefficients obtenus pour les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C est présenté dans les tableaux suivants. Le rapport α_1/α_2 doit être identique d'un échantillon à l'autre, tous les échantillons de SnO_2 devant suivre les mêmes lois de variation, mais les valeurs absolues de conductance peuvent varier de l'un à l'autre. Il a été vu au Chapitre III que les échantillons étudiés en isotherme à 600°C présentaient les mêmes variations en fonction de la pression d'oxygène, qu'ils soient recuits à 600°C ou 1200°C. Ainsi, ce rapport devrait être sensiblement constant.

Les deux expressions de conductance choisies donnent des ajustements corrects des points expérimentaux. A ce stade, il n'est pas possible de déterminer quelle est la meilleure expression de la conductance.

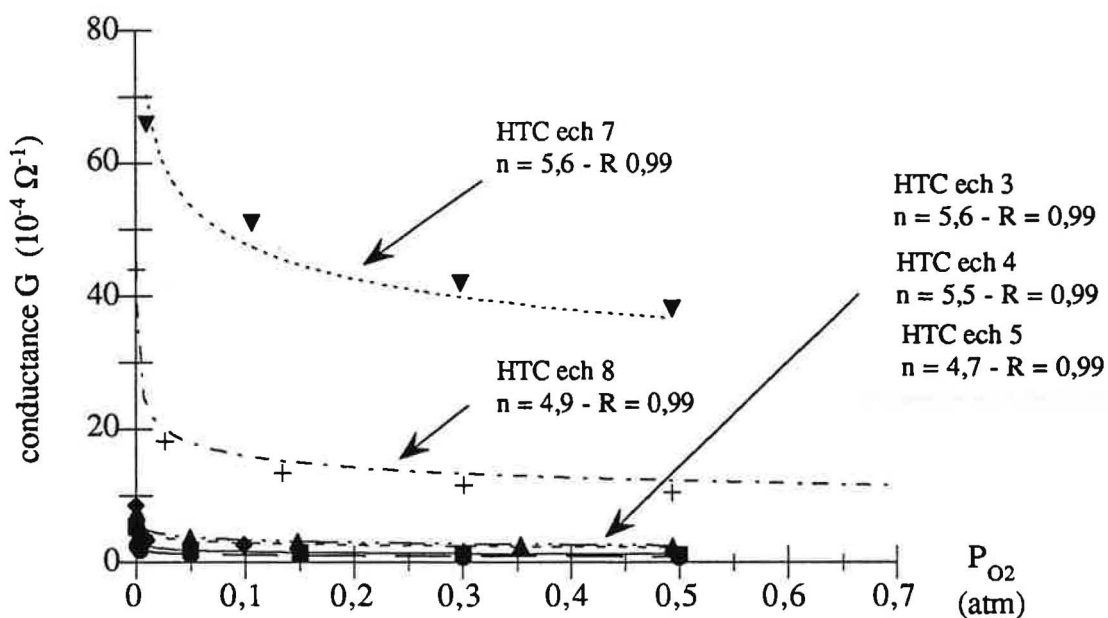


Figure V.1a. : la conductance est exprimée avec (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

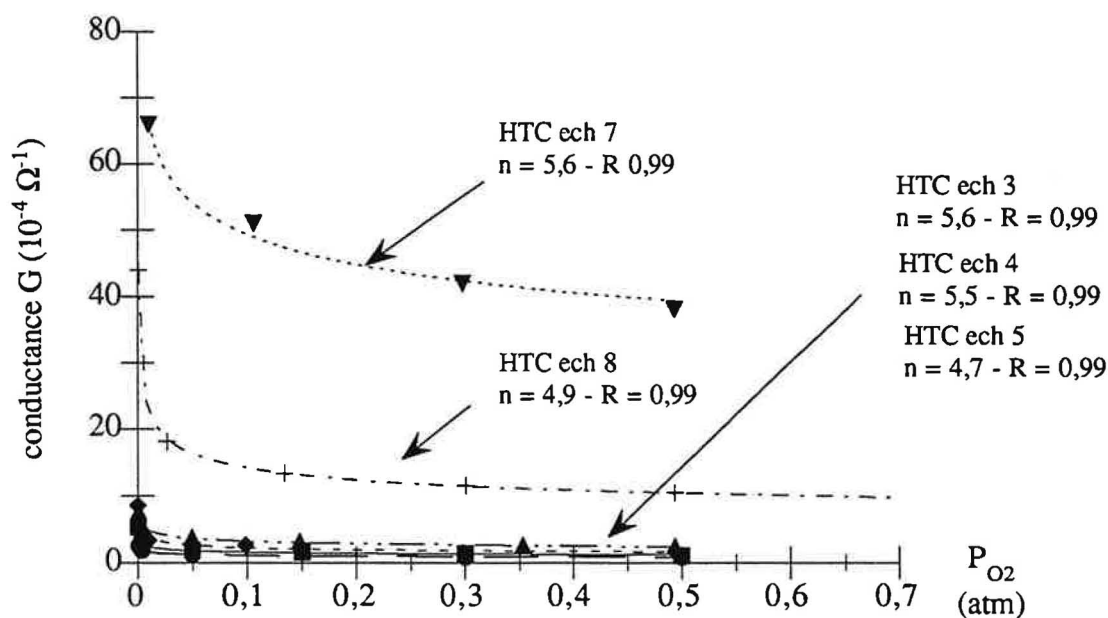


Figure V.1b. : la conductance est exprimée avec (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

Figures V.1a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous oxygène pour des échantillons recuits à 600°C selon le cas de Brouwer $2(V_o^{\bullet\bullet}) = (e')$: courbes calculées et points expérimentaux de la figure III.7a.

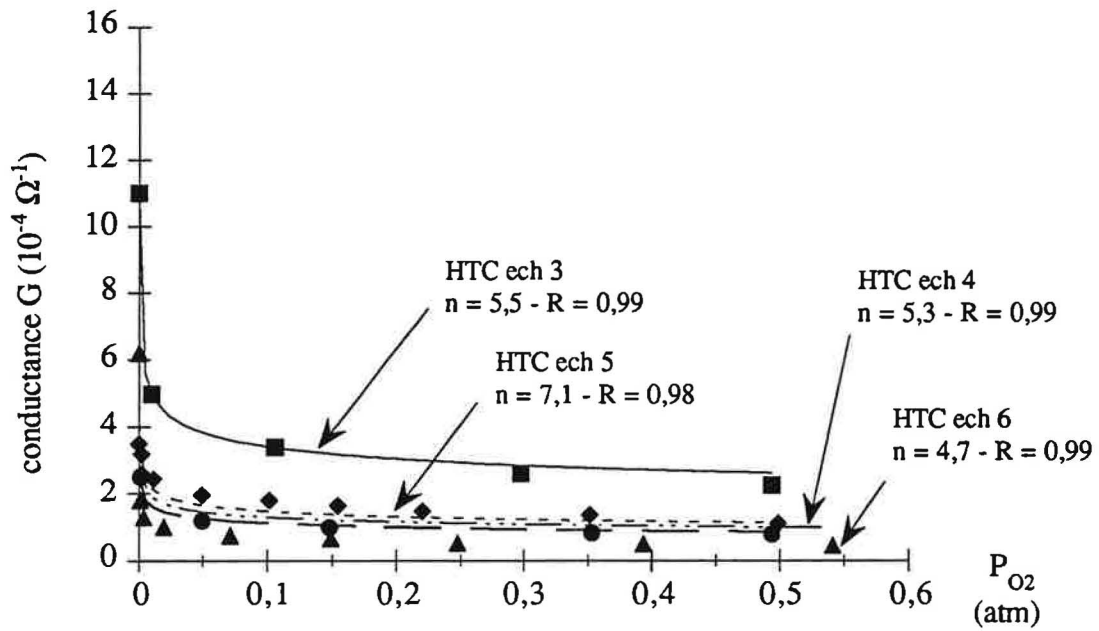


Figure V.2a. : la conductance est exprimée avec (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

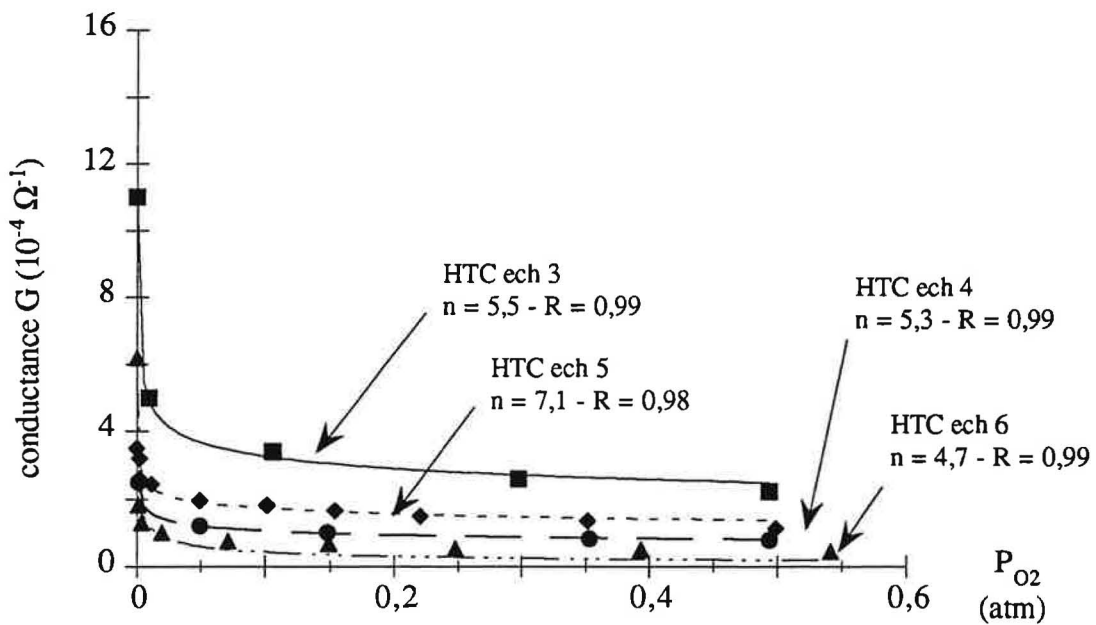


Figure V.2b. : la conductance est exprimée avec (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

Figures V.2a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous oxygène pour l'échantillon recuit à 1200°C selon le cas de Brouwer $2(V_o^{\bullet\bullet}) = (e')$: courbes calculées et points expérimentaux de la figure III.7b.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_o'')$		$(e') + (V_o')$			
	α_1	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
3	0,60	0,99	0,82	0,033	24,8	0,99 - 1
4	0,40	0,99	0,49	0,066	7,4	0,99 - 1
5	1,00	0,96	0,91	0,34	2,7	0,99
6	17,24	0,83	31,5	-5,2	X	X

Tableau V.2. : valeurs de α_1 , α_2 et R obtenues par les ajustements pour les échantillons recuits à 600°C.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_o'')$		$(e') + (V_o')$			
	α_1	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
3	1,23	0,99	1,71	0,057	30	0,99
4	0,40	0,99	0,52	0,05	10,4	0,99
5	0,53	0,90	1,07	-0,15	X	X
6	0,47	0,78	-0,21	0,48	X	X

Tableau V.3. : valeurs de α_1 , α_2 et R obtenues par les ajustements pour les échantillons recuits à 1200°C.

Les ajustements pour lesquels les coefficients α_1 ou α_2 sont négatifs sont automatiquement éliminés car ces paramètres sont le produit des constantes d'équilibre et de mobilité.

II.2.2. Etude des lois de pression obtenues sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée

Pour le choix du cas de Brouwer approprié, nous rappelons que la valeur de n expérimentale est de 4 environ, et que le passage de $n = 6$ à $n = 4$ est dû à l'introduction de la vapeur d'eau. De plus, le cas de Brouwer choisi doit aussi nous permettre d'ajuster les variations expérimentales en fonction de la pression de vapeur d'eau, la pression d'oxygène étant fixée.

Si la conductance était exprimée par $(e') + (OH_O^*)$, nous obtiendrions alors une variation théorique de la conductance croissante avec la pression de vapeur d'eau, et proportionnelle à $P_{O_2}^{-1/8}$, soit $n = 8$. Or, cela ne correspond pas du tout à ce qui est observé expérimentalement, et renforce le choix précédemment effectué de supposer que la conductance est proportionnelle soit à $(e') + (V_O^{**})$, soit à $(e') + (V_O^*)$.

Dans le cas où la conductance théorique est exprimée à l'aide de (e') et (V_O^{**}) , l'expression utilisée pour l'ajustement avec les points expérimentaux est :

$$G = \alpha_1 P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8} + \alpha_2 P_{H_2O}^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (*)$$

Dans le cas où les défauts pris en compte sont (e') et (V_O^*) , l'expression est alors :

$$G = \alpha_1 P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8} + \alpha_2 P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{-3/8} \quad (**)$$

Les ajustements sont faits d'après les courbes log-log présentées au Chapitre III (figures V.3. et V.4.).

Le rapport α_1/α_2 est étudié car, a priori, nous supposons que ce rapport devrait être le même pour tous les échantillons. En effet, le matériau est toujours le même, et α_1 et α_2 dépendent uniquement des mobilités des défauts et des constantes d'équilibre. Ce rapport nous donne une idée de la dispersion des résultats expérimentaux par rapport à l'ajustement choisi.

A ce stade, nous notons que les coefficients de corrélation R sont corrects pour les deux types d'ajustement. Par contre, il semble que les rapports α_1/α_2 soient constants pour le cas $(e') + (V_O^*)$, alors qu'ils peuvent présenter entre eux un écart important pour le cas

$(e') + (V_o'')$ (facteur 150 entre les rapports α_1/α_2). A priori, nous pensons que ce rapport devrait varier assez peu d'un échantillon à l'autre.

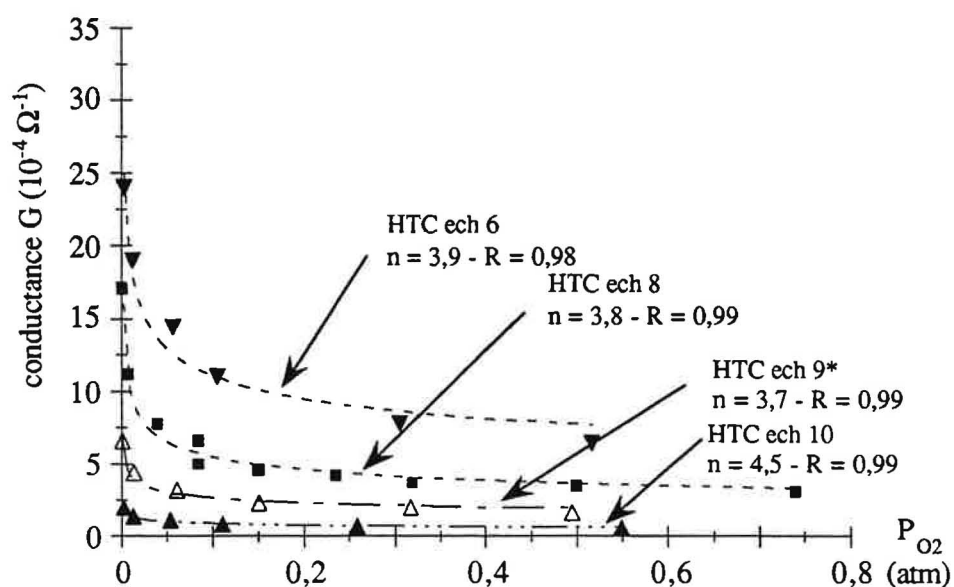


Figure V.3a. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o'') .

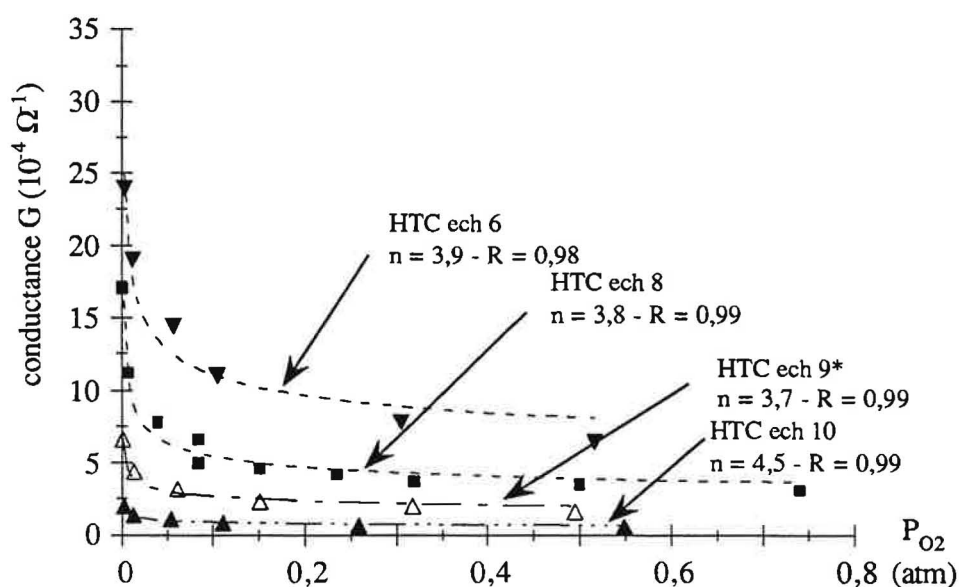


Figure V.3b. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o') .

Figures V.3a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée pour des échantillons recuits à 600°C selon le cas de Brouwer $2(V_o'') = (e')$ d'après les figures III.9a. et III.10a.

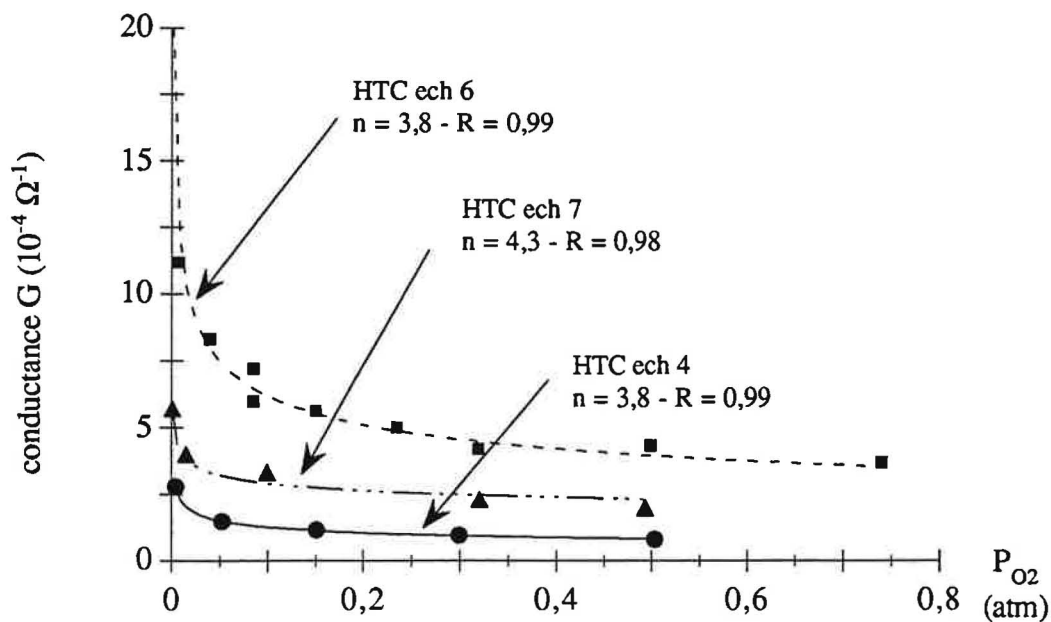


Figure V.4a. : la conductance est exprimée par (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

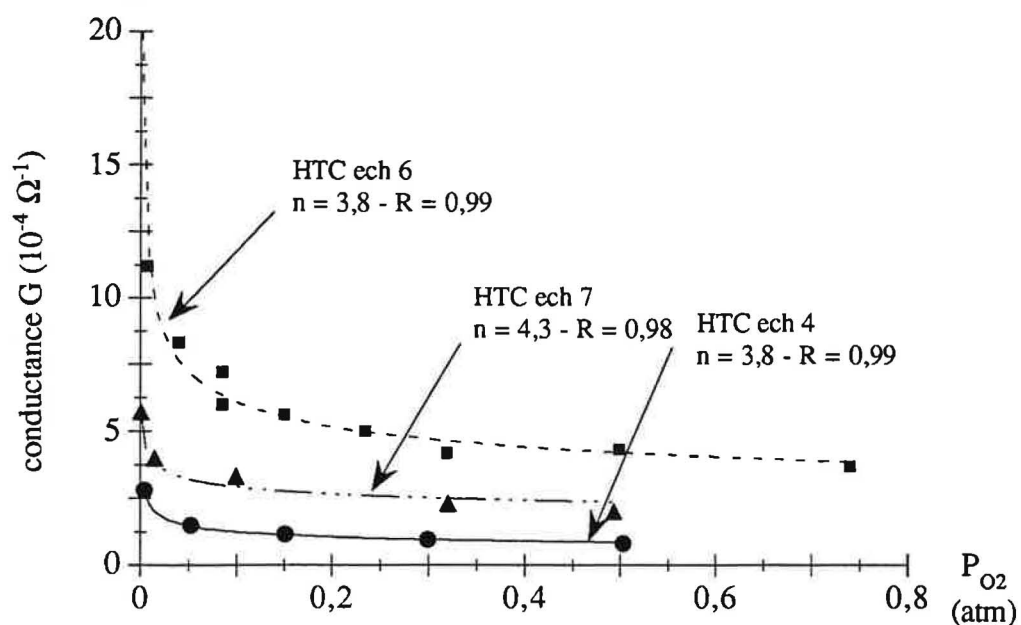


Figure V.4b. : la conductance est exprimée par (e') et $(V_o^{\bullet\bullet})$.

Figures V.4a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous oxygène additionné d'une pression de vapeur d'eau fixée pour des échantillons recuits à 1200°C selon le cas de Brouwer 2 $(V_o^{\bullet\bullet}) = (e')$ d'après les figures III.9b. et III.10b.

L'ensemble des coefficients obtenus est résumé dans les deux tableaux V.4 et V.5.

A travers l'ensemble de ces résultats, il semble que les variations de la conductance soient mieux décrites avec les défauts $(e') + (V_O^{\bullet\bullet})$. En effet, le coefficient de corrélation R est meilleur dans ce cas. Il en est de même pour le rapport α_1/α_2 , qui présente moins de dispersion.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_O^{\bullet\bullet})$				$(e') + (V_O^{\bullet})$			
	α_1	α_2	α_1/α_2	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
6 a	5,65	0,38	14,8	0,98	20,7	0,42	49,3	0,98
8 a	-0,05	0,29	X	0,92	9,43	0,24	39,3	0,99
9 a	3,28	0,06	54,6	0,98	5,97	0,06	99,5	0,98
10 a	1,06	0,02	53	0,99	1,96	0,02	98	0,99
11 a	5,65	0,39	14,5	0,98	20,31	0,42	48	0,98
11 b	2,29	0,13	17,6	0,99	4,08	0,09	45,3	0,98
11 c	1,26	0,015	84	0,99	2,27	0,02	113,5	0,99

a : $P_{H_2O} = 0,006$ atm.

b : $P_{H_2O} = 0,025$ atm.

c : $P_{H_2O} = 0,002$ atm.

Tableau V.4. : valeurs de α_1 et α_2 obtenues d'après les ajustements des courbes expérimentales sous oxygène additionné de vapeur d'eau pour un échantillon recuit à 600°C.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_O^{\bullet\bullet})$				$(e') + (V_O^{\bullet})$			
	α_1	α_2	α_1/α_2	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
6 a	-0,19	-0,06	X	0,99	1,84	0,06	30,66	0,99
7 a	-3,44	0,32	X	0,99	8,83	0,33	26,7	0,99
4 a	6,7	0,02	335	0,98	7,53	0,02	376,5	0,98
8 a	3,00	0,51	5,9	0,99	21,87	0,56	39	0,99
8 b	13,68	0,055	248,7	0,99	17,20	0,067	256,7	0,99
8 c	6,56	-0,03	X	0,96	6,13	-0,02	X	X

a : $P_{H_2O} = 0,006$ atm.

b : $P_{H_2O} = 0,025$ atm.

c : $P_{H_2O} = 0,002$ atm.

Tableau V.5. : valeurs de α_1 et α_2 obtenues d'après les ajustements des courbes expérimentales sous oxygène additionné de vapeur d'eau pour un échantillon recuit à 1200°C.

II.2.3. Etude des lois de pression obtenues sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixée

Les expressions des conductances utilisées pour les ajustements sont celles données au paragraphe I.3., les pressions d'oxygène étant fixées. Les ajustements sont faits d'après les courbes log-log présentées au Chapitre III (figures V.5. et V.6.). Nous rappelons que, expérimentalement, les échantillons recuits à 600°C et à 1200°C présentent dans ce cas, et seulement dans ce cas, des variations de conductance différentes.

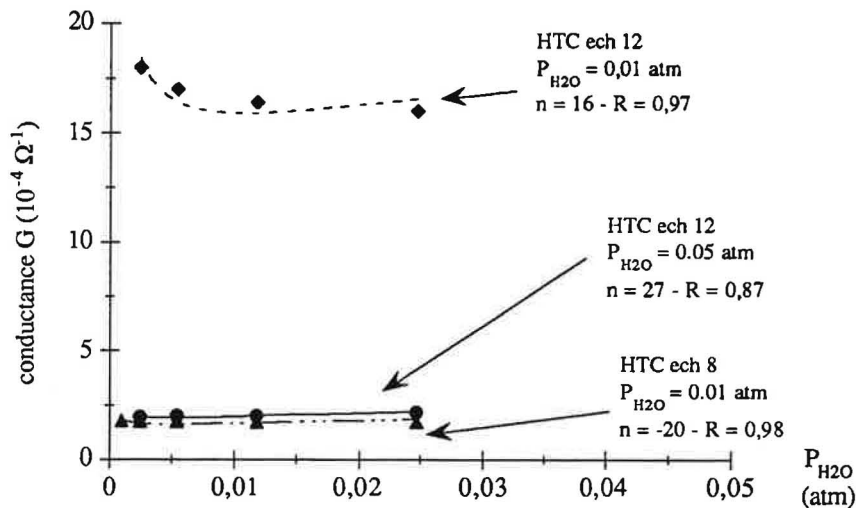


Figure V.5a. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o'').

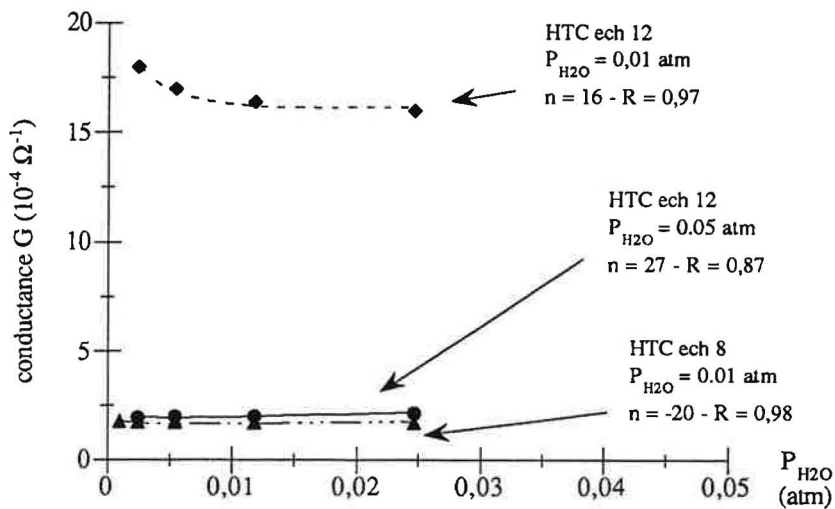


Figure V.5b. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o').

Figures V.5a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixée pour des échantillons recuits à 600°C selon le cas de Brouwer $2(V_o'') = (e')$ d'après la figure III.11a.

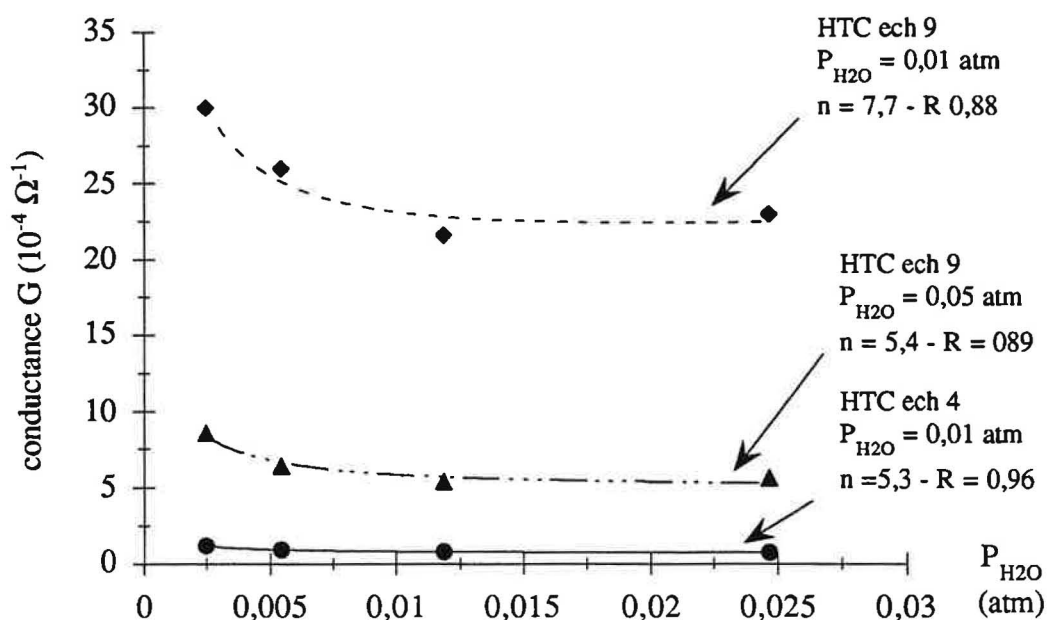


Figure V.6a. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o^{\bullet}).

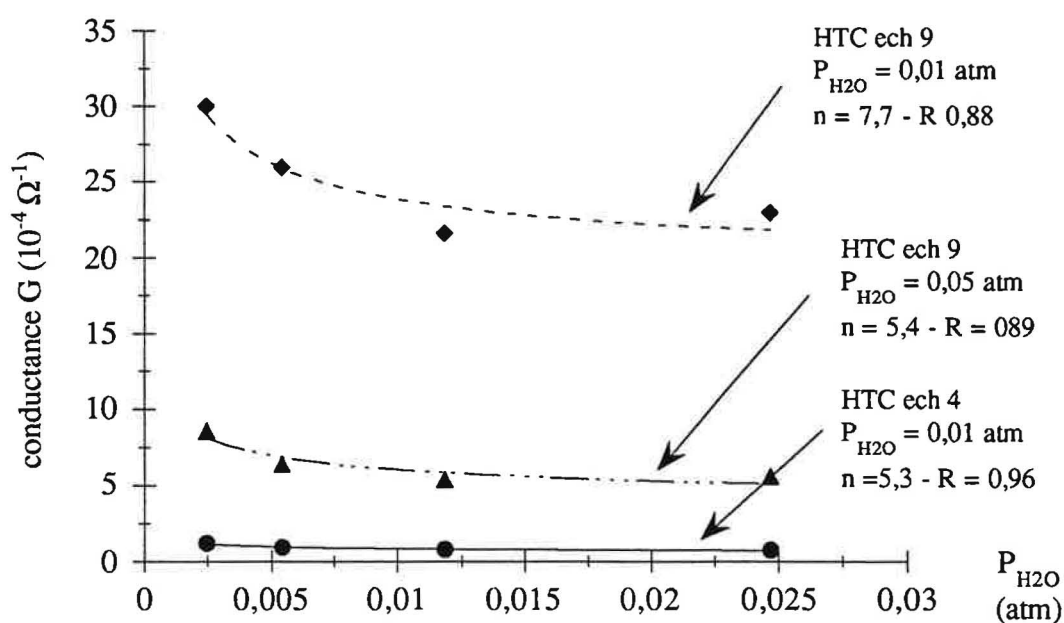


Figure V.6b. : la conductance est exprimée par (e') et (V_o^{\bullet}).

Figures V.6a. et b. : ajustement des résultats obtenus sous vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixée pour des échantillons recuits à 1200°C selon le cas de Brouwer 2 (V_o^{\bullet}) = (e') d'après la figure III.11b.

L'ensemble des résultats est résumé dans les tableaux V.6. et V.7.

Les coefficients de corrélation R sont moins bons que pour les variations avec la pression d'oxygène. Les rapports α_1/α_2 sont dans un rapport 4 environ pour les deux types d'ajustement. Il semble toutefois que les coefficients de corrélation sont meilleurs dans le cas où la conductance électrique est exprimée par $(e') + (V_O^*)$.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_O^{**})$				$(e') + (V_O^*)$			
	α_1	α_2	α_1/α_2	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
8 a	2,29	0,01	229	0,88	1,7	0,041	41,4	0,99
12 a	18,5	0,17	108,8	0,73	12,38	0,52	23,8	0,98
12 b	3,29	0,02	164,5	0,82	3,29	0,01	329	0,82

a : $P_{O_2} = 0,01$ atm.

b : $P_{O_2} = 0,05$ atm.

Tableau V.6. : valeurs de α_1 et α_2 obtenues d'après les ajustements des courbes expérimentales sous vapeur d'eau additionnée d'oxygène pour un échantillon recuit à 600°C.

Défauts Echantillons	$(e') + (V_O^{**})$				$(e') + (V_O^*)$			
	α_1	α_2	α_1/α_2	R	α_1	α_2	α_1/α_2	R
9 a	0,66	0,014	47,1	0,99	0,17	0,042	4,0	0,97
4 a	5,61	0,15	37,4	0,98	1,39	0,55	2,5	0,93
9 b	22,29	0,33	67,5	0,97	10,88	0,99	10,9	0,93

a : $P_{O_2} = 0,01$ atm.

b : $P_{O_2} = 0,05$ atm.

Tableau V.7. : valeurs de α_1 et α_2 obtenues d'après les ajustements des courbes expérimentales sous vapeur d'eau additionnée d'oxygène pour un échantillon recuit à 1200°C.

II.2.4. Conclusions des ajustements sur la conductance

Notre objectif, à travers ces divers ajustements, est de trancher entre une expression de la conductance proportionnelle à $(e') + (V_O^{\bullet\bullet})$ ou proportionnelle à $(e') + (V_O^{\bullet})$. Nous constatons que ces deux expressions sont possibles. Toutefois, compte tenu des rapports α_1/α_2 , et compte tenu aussi du fait que ces deux paramètres sont impérativement positifs, il semble que l'expression la plus juste de la conductance soit donnée par l'intermédiaire des défauts $(e') + (V_O^{\bullet})$. Les variations expérimentales de la conductance sous oxygène seul sont donc décrites par le cas de Brouwer $2(V_O^{\bullet\bullet}) = (e')$, la conductance étant exprimée par l'intermédiaire des défauts $(e') + (V_O^{\bullet})$. Sous oxygène et vapeur d'eau, les variations expérimentales sont donc décrites par le cas de Brouwer $(OH_O^{\bullet}) = (e')$ par l'intermédiaire des défauts $(e') + (V_O^{\bullet})$.

Tous les ajustements présentés précédemment entre les points expérimentaux obtenus sous oxygène seul et l'expression théorique de la conductance ont été effectués pour le cas de Brouwer où $2(V_O^{\bullet\bullet}) = (e')$. Néanmoins, les ajustements correspondant aux autres cas de Brouwer ont aussi été calculés. Nous avons constaté qu'ils ne convenaient pas. En effet, les coefficients α_1 et α_2 obtenus sont alors majoritairement négatifs. Or, ceux-ci étant des produits de constantes physiques, ils sont nécessairement positifs.

D'autres modèles, faisant intervenir d'autres défauts tels que $Sn_{Sn}^{\bullet\bullet}$ ou $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ont été étudiés. De la même manière, nous n'avons pas pu obtenir un lien direct entre les expressions des concentrations en électrons obtenues d'après les modèles et les résultats expérimentaux.

Le modèle décrit dans cette partie, qui fonctionne bien pour exprimer les variations de conductance, est appliqué, à titre de vérification, sur les variations de masse.

II.3. Ajustement du modèle aux variations expérimentales de la masse

Au cours du paragraphe précédent, nous avons étudié les variations de la conductance électrique en fonction de la pression d'oxygène et / ou de vapeur d'eau. Sous oxygène, le cas de Brouwer qui a été choisi comme représentatif de nos expérimentations est le cas où

$2(V_o^{\bullet\bullet}) = (e^{\cdot})$. Sous oxygène et vapeur d'eau, le cas de Brouwer qui a été choisi comme représentatif des variations expérimentales de conductance est $(OH_o^{\cdot}) = (e^{\cdot})$.

Les variations théorique de la masse dans le modèle décrit sont données par les réactions des espèces gazeuses O_2 et H_2O avec les lacunes d'oxygènes doublement ionisées, ceci découlant directement des équations quasichimiques 1, 2 et 3 (pg 3). Nous allons comparer les variations expérimentales de la masse avec les variations théoriques obtenues par le modèle.

II.3.1. Expression théorique de la variation de la masse

L'étude expérimentale des variations de la conductance électrique avec la pression d'oxygène ou de vapeur d'eau a été accompagnée par une étude des variations de la masse, dans les mêmes conditions de température et pression, mais aussi et surtout, dans la même enceinte de mesure. Ainsi, le modèle présenté peut être vérifié par l'intermédiaire des variations de masse.

Par le calcul des cas de Brouwer, on obtient en fait des fractions volumiques, qu'il s'agit ensuite d'exprimer en variations de masse, en mg/g et pour une mole de dioxyde d'étain. La prise de masse entre la pression de référence P_0 et la pression P_1 , due à l'oxygène qui rentre dans les lacunes, est (la concentration en lacunes diminue quand la pression augmente de P_0 à P_1):

$$\Delta m = [(V_o^{\bullet\bullet})_0 - (V_o^{\bullet\bullet})_1] \frac{M_{O_2}}{2} \frac{1}{M_{SnO_2}}$$

M_{O_2} : masse molaire de l'oxygène

M_{SnO_2} : masse molaire du dioxyde d'étain.

La pression de référence P_0 est donnée comme étant la première pression introduite.

En présence d'oxygène, la prise de masse est due à l'adsorption de l'oxygène sur les lacunes d'oxygène doublement ionisées, d'après les équations écrites au paragraphe II.1. de ce chapitre. Il s'agit donc d'un remplissage de lacunes d'oxygène avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Le phénomène observé correspond alors à la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées (équation 1). En présence d'oxygène

et de vapeur d'eau, la prise de masse est provoquée par l'adsorption de l'oxygène (équation 1) et de la vapeur d'eau (équation 3) dans les lacunes d'oxygène. Le phénomène observé avec l'accroissement de la pression de vapeur d'eau correspond alors à une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées. Nous rappelons que, dans ces expérimentations, la pression d'oxygène est constante.

Dans un premier temps, nous allons exprimer les variations de la masse sous oxygène seul, et prenons le cas de Brouwer où $2(V_O'') = (e')$. La variation théorique de la masse s'écrit donc de la manière suivante, pour les variations sous oxygène seul (il s'agit d'une différence de concentration en lacunes entre la pression P_0 et P_1 , la concentration en lacune étant plus grande à P_0 qu'à P_1) :

$$\begin{aligned}\Delta m_1 &= \left[\left(2^{-2/3} K_1^{-1/3} (P_{O_2})_0^{-1/6} - 2^{-2/3} K_1^{-1/3} (P_{O_2})_1^{-1/6} \right) \right] \frac{M_{O_2}}{2} \frac{1}{M_{SnO_2}} 10^3 \\ &= 2^{-2/3} K_1^{-1/3} \left((P_{O_2})_0^{-1/6} - (P_{O_2})_1^{-1/6} \right) \frac{M_{O_2}}{2} \frac{1}{M_{SnO_2}} 10^3 \text{ mg/g}\end{aligned}$$

Dans un deuxième temps, nous allons exprimer les variations de la masse sous pression de vapeur d'eau et oxygène, dans le seul cas de Brouwer probable (voir paragraphe II.2. de ce chapitre) où $(OH'_O) = (e')$:

$$\begin{aligned}\Delta m_2 &= \left[K_1^{-1/2} K_3^{-1/2} (P_{H_2O})_0^{-1/4} (P_{O_2})_0^{-1/4} - K_1^{-1/2} K_3^{-1/2} (P_{O_2})_0^{-1/4} (P_{H_2O})_1^{-1/4} \right] \frac{M_{OH}}{M_{SnO_2}} 10^3 \\ &= K_1^{-1/2} K_3^{-1/2} (P_{O_2})_0^{-1/4} \left((P_{H_2O})_0^{-1/4} - (P_{H_2O})_1^{-1/4} \right) \frac{M_{OH}}{M_{SnO_2}} 10^3 \text{ mg/g}\end{aligned}$$

Seule la pression de vapeur d'eau varie. La pression d'oxygène est fixée en début de chaque série d'expérimentation.

Δm_1 est la prise de masse sous oxygène seul ; Δm_2 est la prise de masse sous pression de vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène.

D'où, les deux expressions suivantes utilisées pour l'ajustement du modèle aux points expérimentaux :

$$\Delta m_1 = \alpha_1 \left((P_{O_2})_0^{-1/6} - (P_{O_2})_1^{-1/6} \right) 2^{-2/3} \frac{M_{O_2}}{2 M_{SnO_2}} 10^3$$

$$\Delta m_2 = \alpha_2 \left((P_{H_2O})_0^{-1/2} - (P_{H_2O})_1^{-1/2} \right) (P_{O_2})_0^{-1/4} \frac{M_{OH}}{M_{SnO_2}} 10^3$$

avec : $\alpha_1 = K_1^{-1/3}$
 $\alpha_2 = K_1^{-1/2} K_3^{-1/2}$

Les variations de masse sous oxygène permettent d'obtenir une estimation de K_1 . Par la suite, les variations de masse sous pression de vapeur d'eau permettent d'obtenir une estimation de K_3 .

A partir des valeurs expérimentales de K_1 et K_3 , il est alors possible de calculer ΔH_1^0 et ΔH_3^0 , enthalpies de formation des réactions (1) et (3). Ce calcul nécessite néanmoins la considération de l'hypothèse suivante : la réaction faisant intervenir des solides, la variation d'entropie est négligée devant la variation d'enthalpie. De plus, même dans la bibliographie, aucune valeur de ΔS_1^0 et ΔS_3^0 n'est donnée. Ainsi, on a la relation suivante entre les constantes d'équilibre et les enthalpies de formation :

$$\Delta H_1^0 \sim -RT \ln K_1$$

$$\Delta H_3^0 \sim -RT \ln K_3$$

La procédure d'ajustement est semblable à celle qui a été présentée pour la conductance électrique.

II.3.2. Ajustement des variations expérimentales et théoriques

Les figures V.7. et V.8. présentent les ajustements obtenus pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C sous oxygène sans vapeur d'eau. Ces courbes sont obtenues d'après les variations expérimentales présentées au Chapitre III.

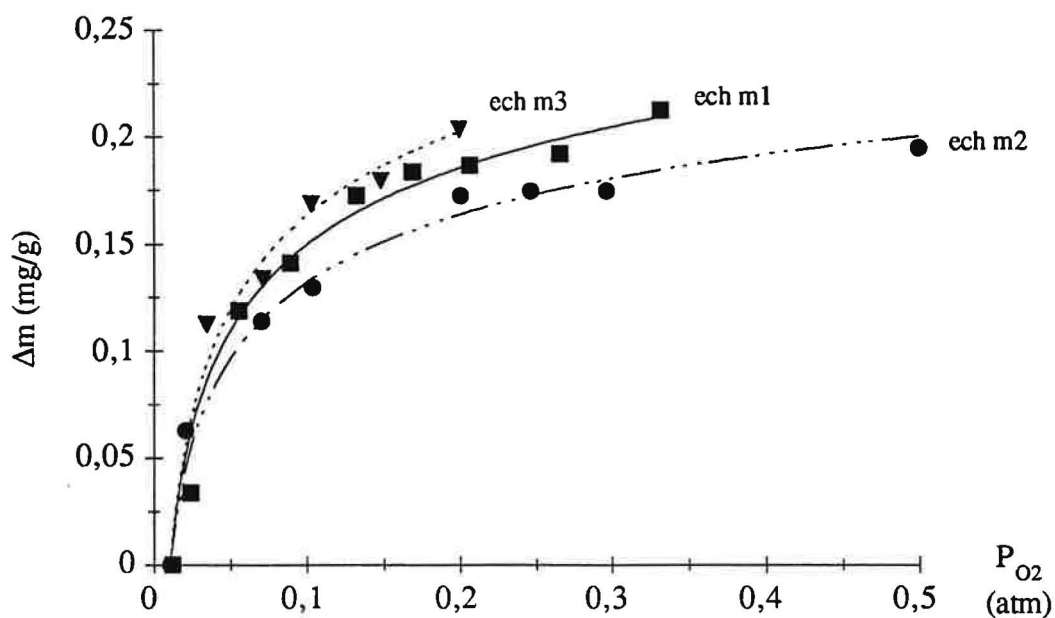


Figure V.7. : ajustement des valeurs expérimentales (points carrés, ronds et triangles) de la masse en fonction de la pression d'oxygène avec les courbes théoriques (—, — — —, ... —) pour des échantillons recuits à 600°C d'après la figure III.17a.

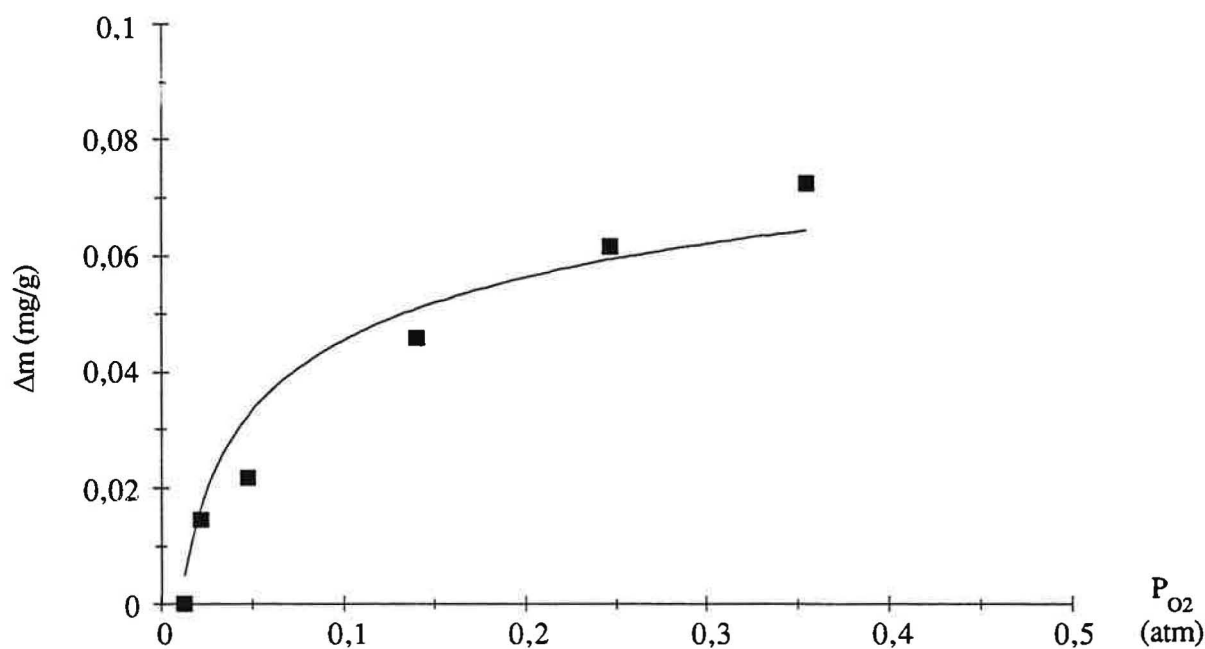


Figure V.8. : ajustement des valeurs expérimentales (points carrés) de la masse en fonction de la pression d'oxygène seul avec les courbes théoriques pour un échantillon recuit à 1200°C d'après la figure III.17b.

L'ensemble des valeurs obtenues est résumé dans le tableau V.8. ci-dessous.

Echantillon recuit à 600°C	K_1	R	Echantillon recuit à 1200°C	K_1	R
m1	$2,8.10^7$	0,99	m1	1.10^9	0,97
m2	$1,7.10^7$	0,99			
m3	$1,9.10^7$	0,99			
poudre	$3,6.10^6$	0,99	poudre	$0,5.10^9$	0,99

Tableau V.8. : valeurs expérimentales de K_1 obtenues sur des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C.

Pour chaque type d'échantillon, les valeurs sont cohérentes entre elles.

Pour le recuit à 600°C, la valeur moyenne de K_1 est $2,1.10^7$, d'où $\Delta H_1^0 = -123 \text{ kJ.mol}^{-1} = -2,0 \text{ eV}$. Pour le recuit à 1200°C, la valeur moyenne de K_1 est $8,45.10^8$, d'où $\Delta H_1^0 = -150 \text{ kJ.mol}^{-1} = -2,5 \text{ eV}$. Les valeurs d'enthalpie obtenues pour les poudres recuites à 600°C et à 1200°C sont cohérentes avec celles obtenues pour les échantillons pressés.

Ces valeurs de ΔH_1^0 sont à comparer avec les valeurs tirées de la bibliographie. MAIER et GOPEL avaient initialement supposé, d'après les travaux de SAMSON et FONSTADT que cette valeur était de -1,1 eV. Leurs résultats expérimentaux les conduisent à une valeur de -2,2 eV.

Cette valeur est très proche de celles que nous avons obtenues.

En conclusion, nous prendrons pour la suite, la valeur moyenne de K_1 égale à $2,1.10^7$, soit $\Delta H_1^0 = -2,0 \text{ eV}$.

Les figures V.9. et V.10. présentent les ajustements obtenus sous pression de vapeur d'eau additionnée d'une pression d'oxygène fixée.

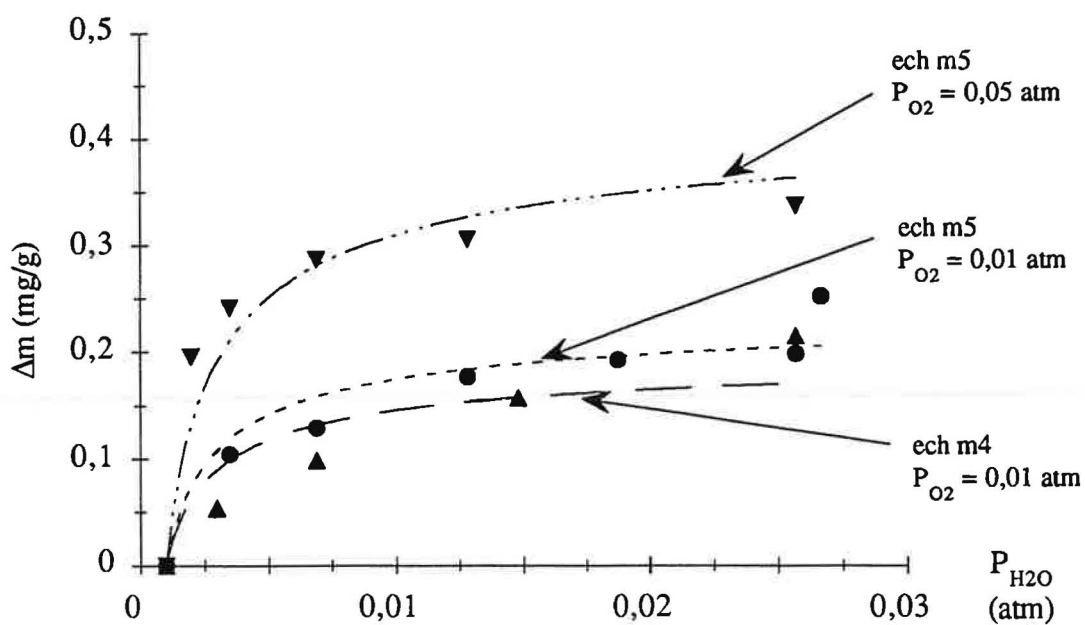


Figure V.9. : ajustement des valeurs expérimentales (points ronds et triangles) de la masse en fonction de la pression de vapeur d'eau (la pression d'oxygène est fixée) avec les courbes théoriques (—, — — —, ...—) pour des échantillons recuits à 600°C d'après la figure III.19a.

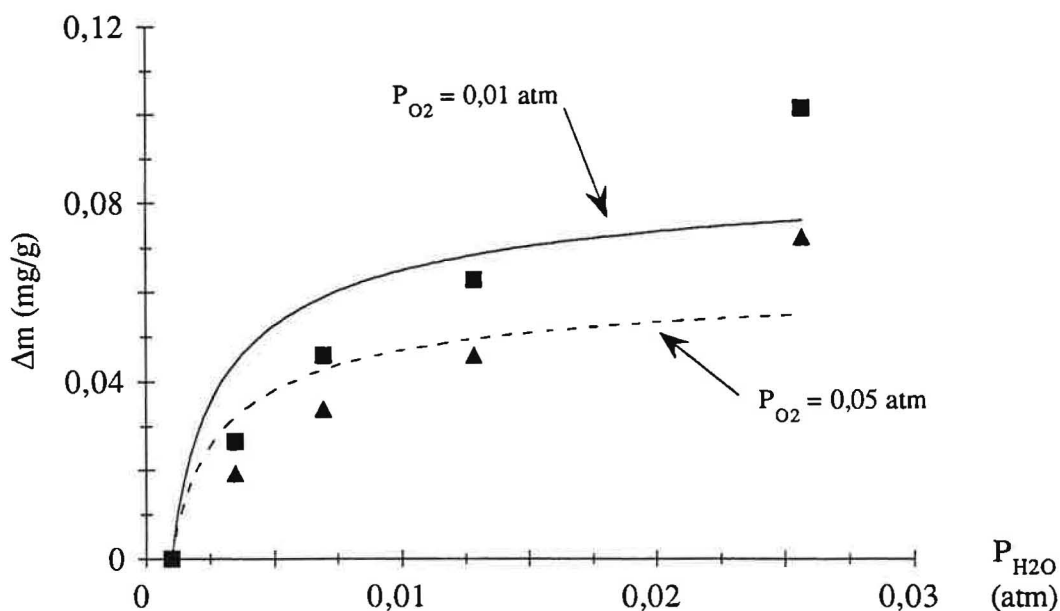


Figure V.10. : ajustement des valeurs expérimentales (points carrés et triangles) de la masse en fonction de la pression de vapeur d'eau (la pression d'oxygène est fixée) avec les courbes théoriques (—, — — —, ...—) pour un échantillon recuit à 1200°C d'après la figure III.19b.

Les résultats sont résumés dans le tableau V.9., avec les valeurs de K_3 calculées.

Echantillon recuit à 600°C	α_2	K_3	R	Echantillon recuit à 1200°C	α_2	K_3	R
5 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	$6,85 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	0,96	1 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90
5 ($O_2 = 0,05 \text{ atm.}$)	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,96	1 ($O_2 = 0,05 \text{ atm.}$)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,90
4 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,92				

Tableau V.9.: valeurs expérimentales de K_3 obtenues sur des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C.

Aucune valeur de ΔH_3^0 n'a été trouvée dans la littérature, concernant le SnO_2 . Cette valeur est déterminée expérimentalement environ égale à $45,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

II.3.3. Conclusions des ajustements sur la masse

Les ajustements des variations expérimentales de la masse avec le modèle théorique proposé semblent assez corrects : les coefficients de corrélation sont bons, et l'observation visuelle des points expérimentaux avec la courbe théorique confirme ce fait, surtout pour les variations sous oxygène, avec l'échantillon recuit à 600°C. Concernant les variations avec la pression partielle de vapeur d'eau, les ajustements sont moins bons, surtout pour l'échantillon recuit à 1200°C, mais restent acceptables.

II.4. Conclusions du modèle de défauts intrinsèques

L'ensemble de ces résultats semblent confirmer le bien-fondé du modèle décrit ici : la réaction entre l'oxygène et le réseau s'effectue par l'intermédiaire des lacunes d'oxygène, et il en est de même pour la vapeur d'eau.

Sous oxygène, le cas de Brouwer qui décrit le mieux les phénomènes observés est le cas où la concentration en électrons est égale à deux fois la concentration en lacunes d'oxygène doublement ionisées ; sous oxygène et vapeur d'eau, le cas de Brouwer qui décrit le mieux les phénomènes est le cas où la concentration en électrons est égale à la concentration en espèces hydroxylées. Nous avons constaté que les défauts à prendre en compte pour exprimer les variations de la conductance au mieux sont au nombre de deux : les électrons et les lacunes d'oxygène simplement ionisées, c'est-à-dire (e^-) et (V_O^\bullet). Les ajustements sur les échantillons recuit à 600°C sont meilleurs que sur les échantillons recuits à 1200°C. Les comparaisons des variations expérimentales de la masse avec les courbes théoriques confirment les choix du cas de Brouwer effectués dans le cadre de l'étude de la conductance électrique. Il faut toutefois noter que les ajustements de la masse sur le recuit 600°C sont assez bons, alors que les ajustements de la masse sur le recuit 1200°C sont plutôt mauvais. De plus, la valeur de l'enthalpie ΔH_f° que nous avons obtenue est proche de celle donnée dans la bibliographie.

Le choix du cas de Brouwer décrivant notamment les résultats en présence de vapeur d'eau semble bien adapté à la description des phénomènes qui régissent les variations de la conductance avec les pressions partielles d'oxygène et vapeur d'eau mélangées.

III. Modèle de défauts de surface

Le modèle précédent, dit de défauts intrinsèques, a montré qu'il était possible d'expliquer les variations de conductance électrique et de masse. Toutefois, il a été nécessaire de faire intervenir deux défauts dans l'expression de la conductivité électrique, alors que le dioxyde d'étain est connu pour être un semi-conducteur de type électronique uniquement. Nous pouvons alors nous interroger sur la réalité physique de cette explication : considère-t-on les lacunes d'oxygène comme un défaut ionique ou bien peut-on envisager une conduction électronique qui se ferait par saut de lacunes en lacunes ?

Par ailleurs, nous savons que la surface de ce matériau, et essentiellement les espèces adsorbées en surface, sont à prendre en compte dans l'étude des phénomènes. Au cours du Chapitre IV, la désorption des espèces oxygénées et hydroxylées présentes à la surface du SnO_2 , semble être corrélée à la variation des courbes $G = f(T)$.

Nous avons donc tenté d'étudier un modèle tenant compte des défauts de surface, et donc des différentes espèces adsorbées en surface. L'étude des états de surface a montré que, notamment en ce qui concerne les espèces hydroxyles adsorbées en surface, l'échantillon recuit

à 600°C et l'échantillon recuit à 1200°C étaient différents (voir Chapitre IV). En effet, un échantillon recuit à 600°C présente trois types d'hydroxyles différents OH₄₀₀, OH₅₀₀, OH₆₅₀, alors qu'un échantillon recuit à 1200°C présente essentiellement des OH₄₀₀. Ceci peut être mis en parallèle avec les deux faits suivants :

1. L'étude par catalyse des variations de l'activité catalytique et de la conductance avec la température de mesure indique que la vapeur d'eau a une grande influence sur l'échantillon recuit à 600°C, et beaucoup plus faible sur l'échantillon recuit à 1200°C.
2. Les variations de pression de vapeur d'eau sont quasiment sans influence sur la conductance de l'échantillon recuit à 600°C, alors que la conductance de l'échantillon recuit à 1200°C varie avec cette même pression.

L'ensemble de ces résultats nous a donc amené à tenir compte des défauts dits de surface, et à prendre en considération les espèces adsorbées.

III.1. Ecriture du modèle et expression de la conductance électrique

III.1.1. Ecriture du modèle

Le modèle d'interaction du SnO₂ avec l'oxygène gazeux et avec la vapeur d'eau que nous présentons est un modèle possible. Il existe bien sûr d'autres solutions, mais nous avons choisi de nous limiter au modèle décrit ici. Notre ambition n'est pas de trouver "LA " solution unique et universelle permettant d'expliquer l'ensemble des variations de conductance observé sur SnO₂. Mais, nous voulons montrer que sur la base d'un modèle de réactivité de surface, il est aussi possible d'interpréter une partie des résultats expérimentaux.

La réaction entre l'oxygène gazeux et le dioxyde d'étain s'écrit :



L'espèce oxygénée formée, qui est chimisorbée à la surface est intégrée au réseau cristallin par la réaction :



La vapeur d'eau réagit avec le dioxyde d'étain par la réaction :



Ces espèces hydroxylées formées peuvent à leur tour s'intégrer au réseau :



Les taux de recouvrement sont supposés faibles.

Les notations utilisées pour l'écriture de ces réactions sont :

e' :	électrons
s :	site d'adsorption
$O^- - s$:	espèce oxygénée chimisorbée, ayant une charge négative
$V_O^{\bullet\bullet}$:	lacune d'oxygène doublement ionisée
$OH^- - s$:	espèce hydroxylée chimisorbée, ayant une charge négative
OH_O^{\bullet} :	espèce hydroxylée en position oxygène, dans le réseau
(X) :	concentration de l'espèce X
K_1, K_2, K_3, K_4 :	constantes d'équilibre des réactions (1) à (4).

Les hypothèses simplificatrices de calcul sont les mêmes que pour le modèle précédent (voir paragraphe II.1). Les constantes d'équilibres sont alors :

$$K_1 = \frac{(O^- - s)}{P_{O_2}^{1/2} (e')}$$

$$K_2 = \frac{1}{(O^- - s) (V_O^{\bullet\bullet}) (e')}$$

$$K_3 = \frac{(\text{OH}^- - s)^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} (\text{O}^- - s) (e^-)}$$

$$K_4 = \frac{(\text{OH}_2^+)}{(\text{OH}^- - s) (V_{\text{O}}^{''})}$$

L'électroneutralité est donnée par la relation suivante :

$$(\text{O}^- - s) + (\text{OH}^- - s) + (e^-) = 2 (V_{\text{O}}^{''}) + (\text{OH}_2^+)$$

Ainsi, plusieurs cas de Brouwer sont possibles. Prenons un exemple de résolution dans le cas où : $(e^-) = 2 (V_{\text{O}}^{''})$.

De l'expression de K_2 , on obtient :

$$K_2 = \frac{2}{(\text{O}^- - s) (e^-)^2}$$

De l'expression de K_1 , on a :

$$(\text{O}^- - s) = K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} (e^-)$$

En reportant ceci dans l'expression de K_2 , il est possible d'obtenir la concentration en électrons dans ce cas :

$$(e^-) = 2^{1/3} K_1^{-1/3} K_2^{-1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

Les concentrations de chaque espèce sont calculées dans chaque cas de Brouwer, et les résultats sont résumés dans le tableau V.10.

Tableau V.10. : tableau des cas de Brouwer et expression des concentrations en défauts pour chaque cas.

Défauts	(e^-)	$(O^{\cdot-} - s)$	$(OH^{\cdot-} - s)$	$(V_o^{\cdot\cdot})$	(OH_o^{\cdot})
Cas de Brouwer					
$(e^-) = 2 (V_o^{\cdot\cdot})$	$2^{1/3} K_1^{-1/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$2^{1/3} K_1^{2/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{1/3}$	$2^{1/3} K_1^{1/6} K_2^{-1/3} K_3^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/12}$	$2^{-2/3} K_1^{-1/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$	$2^{-1/3} K_1^{-1/6} K_2^{-2/3} K_3^{1/2} K_4 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$
$(O^{\cdot-} - s) = 2 (V_o^{\cdot\cdot})$	$2^{1/3} K_1^{-2/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{-1/3}$	$2^{1/3} K_1^{1/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{1/6}$	$2^{1/3} K_1^{-1/6} K_2^{-1/3} K_3^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$	$2^{-2/3} K_1^{1/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{1/6}$	$2^{-1/3} K_1^{1/6} K_2^{-2/3} K_3^{1/2} K_4 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/12}$
$(OH^{\cdot-} - s) = 2 (V_o^{\cdot\cdot})$	$2^{1/3} K_1^{-1/2} K_3^{-1/6} P_{H_2O}^{-1/6} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{1/3} K_1^{1/2} K_3^{-1/6} P_{H_2O}^{1/6} P_{O_2}^{1/4}$	$2^{1/3} K_3^{1/3} P_{H_2O}^{1/3} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-2/3} K_3^{1/3} P_{H_2O}^{1/3} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-1/3} K_3^{2/3} K_4 P_{H_2O}^{2/3} P_{O_2}^{-1/2}$
$(e^-) = (OH_o^{\cdot})$	$K_1^{-1/4} K_2^{-1/2} K_3^{1/4} K_4^{1/2} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$	$K_1^{1/4} K_2^{-1/2} K_3^{1/4} K_4^{1/2} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{3/8}$	$K_1^{1/4} K_2^{-1/2} K_3^{3/4} K_4^{1/2} P_{H_2O}^{3/4} P_{O_2}^{1/8}$	$K_1^{-1/2} K_3^{-1/2} K_4^{-1} P_{H_2O}^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_1^{-1/4} K_2^{-1/2} K_3^{1/4} K_4^{1/2} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$
$(O^{\cdot-} - s) = (OH_o^{\cdot})$	$K_1^{-1/4} K_2^{-1/2} K_3^{-1/4} P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{-1/8}$	$K_1^{3/4} K_2^{-1/2} K_3^{-1/4} P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{3/8}$	$K_1^{1/4} K_2^{-1/2} K_3^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{1/8}$	$K_1^{-1/2} K_3^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_1^{3/4} K_2^{-1/2} K_3^{-1/4} P_{H_2O}^{-1/4} P_{O_2}^{3/8}$
$(OH^{\cdot-} - s) = (OH_o^{\cdot})$	$K_1^{-1/2} K_2^{-1/2} K_4^{-1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$K_1^{1/2} K_2^{-1/2} K_4^{-1/2} P_{O_2}^{1/4}$	$K_2^{-1/2} K_3^{1/2} K_4^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2}$	K_4	$K_1^{-1/2} K_3^{1/2} K_4^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2}$

III.1.2. Expression de la conductance

Nous allons donc vérifier, par divers ajustements des points expérimentaux concernant les variations de conductance, qu'il est possible de prendre en compte uniquement la concentration des électrons pour expliquer les lois de pression de la conductance.

Ainsi, nous supposons que la conductance électrique est directement proportionnelle à la concentration des électrons :

$$G = \mu_e (e')$$

où μ_e : mobilité des électrons.

Si, par exemple, nous prenons le cas de Brouwer où : $(e') = 2 (V_o'')$, nous obtenons :

$$G \propto \mu_e 2^{1/3} K_1^{-1/3} K_2^{-1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

Ce qui, en représentation log-log, donne une droite de pente $-1/6$, soit $n = 6$ (pente = $-1/n$).

III.2. Comparaisons des résultats expérimentaux avec ce modèle

Les variations du logarithme de la conductance électrique en fonction du logarithme des pressions partielles d'oxygène ou de vapeur d'eau ont déjà été tracées au Chapitre III.

Dans un premier temps, examinons les résultats obtenus dans le cas des échantillons recuits à 1200°C. Nous pouvons directement relier les variations expérimentales de l'échantillon recuit à 1200°C à la concentration en électrons exprimée par ce modèle. Sous oxygène, sans vapeur d'eau, la valeur de n est d'environ 6. Or, d'après le cas de Brouwer $(e') = 2 (V_o'')$, nous avons la concentration en électrons, donc la conductance proportionnelle à $P_{O_2}^{-1/6}$.

En présence de vapeur d'eau, la variation du logarithme de la conductance avec le logarithme de la pression d'oxygène, est une droite de pente d'environ $-1/4$, soit $n = 4$. Ce

passage de $n = 6$ à $n = 4$ est dû à l'introduction de la vapeur d'eau dans le système. De plus, les variations, à pression d'oxygène fixée, avec le logarithme de la pression partielle d'eau sont linéaires, de pente d'environ $-1/6$, soit $n = 6$ (ou 5). Or, d'après le tableau V.10., si on prend la concentration en électrons dans le cas où $(\text{OH}^- - s) = 2 (V_O^{\bullet\bullet})$, nous obtenons :

$$(e') = 2^{1/3} K_1^{1/2} K_3^{-1/6} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/6} P_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

donc la conductance électrique, en présence de vapeur d'eau et d'oxygène, est proportionnelle à $P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/6} P_{\text{O}_2}^{-1/4}$. Cela répond tout à fait à nos observations expérimentales.

En ce qui concerne les échantillons recuits à 600°C , les variations expérimentales de la conductance électrique avec la pression d'oxygène sont semblables à celles obtenues pour le recuit à 1200°C , en présence ou en absence de vapeur d'eau. La seule différence observée, entre ces deux types d'échantillon, concerne les variations de la conductance avec la pression de vapeur d'eau. En effet, dans ce cas, les propriétés électriques de l'échantillon recuit à 600°C sont quasiment indépendantes de la pression de vapeur d'eau.

Or, le modèle décrit faisant intervenir des espèces chimisorbées conduit à une interprétation correcte des variations de conductance pour l'échantillon recuit à 1200°C . Ainsi, il faut alors considérer que soit ce modèle n'est pas valide, soit l'échantillon recuit à 600°C n'est pas à l'équilibre thermodynamique, soit les OH_{650} encore présent sur cet échantillon modifie son comportement. Nous ne trancherons pas entre ces différentes hypothèses.

Toutefois, par thermodésorption, il a été mis en évidence que l'échantillon recuit à 600°C contient des espèces hydroxylées, même à 600°C : OH_{650} . Si cet échantillon n'est pas à l'équilibre à cause des espèces hydroxylées présentes à la surface, le cas pouvant décrire son comportement serait le cas où $(\text{OH}^- - s) = (\text{OH}_O^{\bullet})$. La concentration en électrons, dans ce cas est $(e') = a P_{\text{O}_2}^{-1/4}$, donc :

$$\log G = A - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

La seule incompatibilité avec le modèle est que, dans le choix de ce cas de Brouwer pour l'échantillon recuit à 600°C, le basculement de -1/6 à -1/4 en présence de vapeur d'eau, ne fait pas intervenir de terme en P_{H_2O} dans l'expression des pressions limites entre ces deux cas.

Ce modèle, qui fait intervenir des espèces adsorbées en surface, semble donc permettre d'expliquer très simplement les lois de pression observées expérimentalement. La conductance est en effet directement reliée à la concentration en électrons, sans intervention d'autres défauts. Sous oxygène seul, nous nous trouvons dans le cas où $(e') = 2 (V_O'')$; sous oxygène et vapeur d'eau, nous nous trouvons dans le cas où $(OH^- - s) = 2 (V_O'')$. Seule l'indépendance de l'échantillon recuit à 600°C avec les variations de la pression de vapeur d'eau ne trouve pas d'explication simple.

III.3. Ajustement avec les variations expérimentales de la masse

III.3.1. Expression théorique de la variation de masse

En présence d'oxygène sans vapeur d'eau, le cas de Brouwer supposé être le bon est le cas où $(e') = 2 (V_O'')$ (voir paragraphe III.2. de ce chapitre). La prise de masse est donnée par la réaction d'adsorption de l'oxygène sur les sites de surface s pour donner des espèces $(O^- - s)$, c'est-à-dire par l'augmentation de la concentration des espèces $(O^- - s)$. Dans ce cas, la variation de masse entre la pression P_0 de référence et la pression P s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= \left[2^{1/3} K_1^{2/3} K_2^{-1/3} (P_{O_2})_1^{1/3} - 2^{1/3} K_1^{2/3} K_2^{-1/3} (P_{O_2})_0^{1/3} \right] \frac{M_{O_2}}{2} \frac{1}{M_{SnO_2}} 1.10^3 \\ &= 2^{1/3} K_1^{2/3} K_2^{-1/3} \left((P_{O_2})_1^{1/3} - (P_{O_2})_0^{1/3} \right) \frac{M_{O_2}}{2} \frac{1}{M_{SnO_2}} 1.10^3 \text{ mg/g} \\ &= 134,4 \alpha_1' \left((P_{O_2})_1^{1/3} - (P_{O_2})_0^{1/3} \right) \text{ mg/g} \end{aligned}$$

En présence d'oxygène et de vapeur d'eau, le cas de Brouwer choisi est le cas où $(OH^- - s) = 2 (V_O'')$ (voir paragraphe III.2. de ce chapitre). La prise de masse est due, d'une part à l'adsorption de l'oxygène sur les sites de surface s , d'autre part à l'adsorption de l'eau sur les sites $(O^- - s)$ pour donner des espèces $(OH^- - s)$. Dans ce cas, la variation de masse entre la

pression P_0 de vapeur d'eau et la pression P , sachant que la pression d'oxygène est fixée, s'écrit :

$$\Delta m_2' = \left[2^{1/3} K_3^{1/3} (P_{H_2O})_1^{1/3} (P_{O_2})_0^{-1/4} - 2^{1/3} K_3^{1/3} (P_{H_2O})_0^{1/3} (P_{O_2})_0^{-1/4} \right] \frac{M_{OH}}{M_{SnO_2}} 10^3 \text{ mg/g}$$

d'après le cas de Brouwer $(OH^- - s) = 2 (V_O^{\bullet\bullet})$, défini d'après les variations expérimentales de la conductance électrique de l'échantillon recuit à 1200°C.

Soit :

$$\begin{aligned} \Delta m_2' &= 2^{1/3} K_3^{1/3} (P_{O_2})_0^{-1/4} \left((P_{H_2O})_1^{1/3} - (P_{H_2O})_0^{1/3} \right) \frac{M_{OH}}{M_{SnO_2}} 10^3 \text{ mg/g} \\ &= 142,8 \alpha_2' (P_{O_2})_0^{-1/4} \left((P_{H_2O})_1^{1/3} - (P_{H_2O})_0^{1/3} \right) \text{ mg/g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{On a : } \alpha_1' &= K_2^{-1/3} K_1^{2/3} \\ \alpha_2' &= K_3^{1/3} \end{aligned}$$

Les termes α_1' et α_2' peuvent aussi contenir une constante due à l'appareillage, comme précédemment. Néanmoins, cette constante est supposée négligeable, de manière à obtenir des estimations numériques de K_1 et de K_3 , et donc de ΔH_1^0 et ΔH_3^0 , avec les mêmes hypothèses que pour les variations de masse dans le modèle de défauts intrinsèques.

III.3.2. Ajustement des expériences sous oxygène

Les ajustements des points expérimentaux avec le modèle sont présentés sur les figures V.11. et V.12., pour chacun des deux recuits. Les points expérimentaux sont les mêmes que ceux exploités dans le paragraphe II.3. de ce chapitre.

Le tableau V.11. ci-dessous contient les valeurs de K_1 pour les différents échantillons étudiés.

Echantillon recuit à 600°C	α'_1	R	Echantillon recuit à 1200°C	α'_1	R
m1	0,0033	0,95	m1	0,00108	0,99
m2	0,0039	0,91			
m3	0,0048	0,94			
poudre	0,0085		poudre	0,0014	

Tableau V.11. : valeurs expérimentales de K_1 pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C.

Dans ce cas, nous savons que α'_1 est le produit de deux constantes d'équilibre :

$$\alpha'_1 = K_1^{2/3} K_2^{-1/3}$$

Il n'est donc pas possible ici de les calculer.

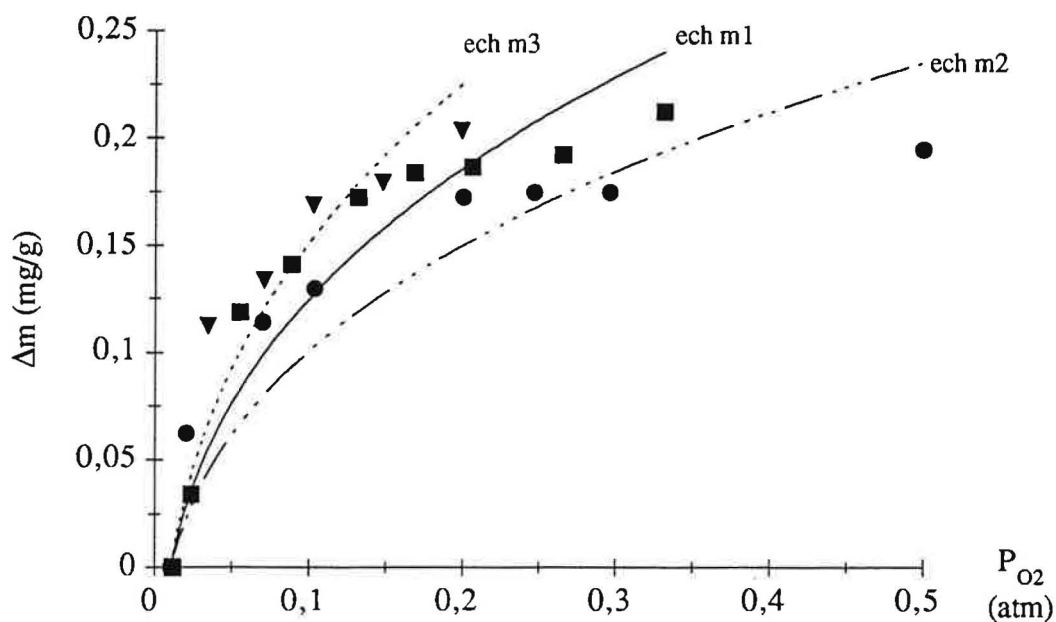


Figure V.11. : ajustement des points expérimentaux (triangles, ronds et carrés) avec les courbes théoriques (---, —, ...---) pour des échantillons recuits à 600°C, sous oxygène.

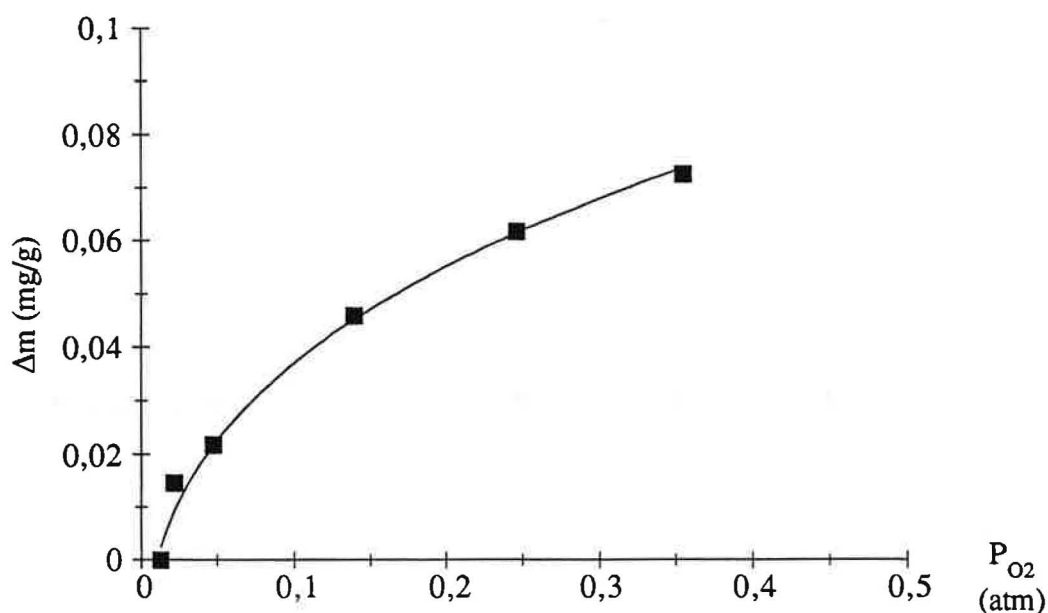


Figure V.12. : ajustement des points expérimentaux (points carrés) avec la courbe théorique pour un échantillon recuit à 1200°C, sous oxygène.

III.3.3. Ajustement des expériences sous pression de vapeur d'eau, à pression d'oxygène fixée

Les ajustements des points expérimentaux avec le modèle sont présentés sur les figures V.13. et V.14. ; la pression d'oxygène est fixée à 0,01 atm ou 0,05 atm. Les points expérimentaux qui sont exploités sont les mêmes que ceux utilisés dans le paragraphe II.3. de ce chapitre.

Dans ce cas, on a α'_2 tel que :

$$\alpha'_2 = K_3^{1/3}$$

Il est donc possible de calculer, à partir des ajustements, une valeur de la constante d'équilibre de la réaction (3), et de l'enthalpie de cette réaction.

Le tableau V.12. ci-après réunit les ajustements effectués sur l'ensemble des échantillons.

Echantillon recuit à 600°C	α'_2	K_3	R	Echantillon recuit à 1200°C	α'_2	K_3	R
m5 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	0,0090	$7,3 \cdot 10^{-7}$	0,95	1 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	0,0011	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,99
m5 ($O_2 = 0,05 \text{ atm.}$)	0,0039	$5,9 \cdot 10^{-8}$	0,55	1 ($O_2 = 0,05 \text{ atm.}$)	0,0012	$1,7 \cdot 10^{-9}$	0,99
m4 ($O_2 = 0,01 \text{ atm.}$)	0,0018	$5,8 \cdot 10^{-9}$	0,99				

Tableau V.12. : valeurs expérimentales de K_1 pour des échantillons recuits à 600°C et à 1200°C.

Pour l'échantillon recuit à 600°C, la valeur moyenne de K_3 est $2,2 \cdot 10^{-7}$ d'où : $\Delta H_3^0 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1} = 1,8 \text{ eV}$. Pour le recuit à 1200°C, la valeur moyenne de K_3 est de $1,5 \cdot 10^{-9}$, soit : $\Delta H_3^0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1} = 2,4 \text{ eV}$.

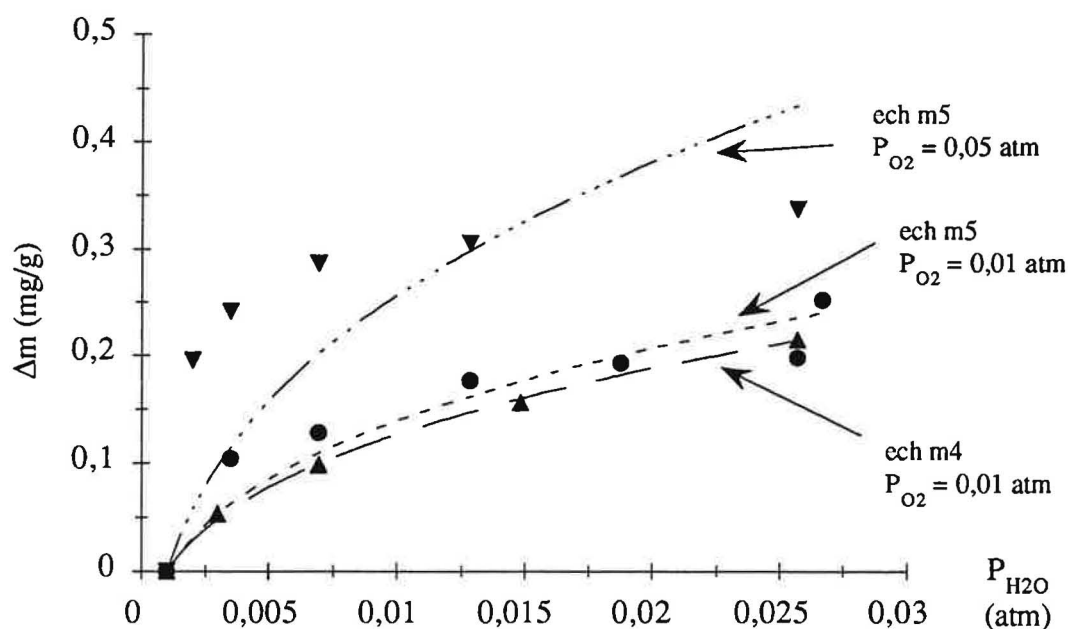


Figure V.13. : ajustement des points expérimentaux (points triangles, ronds) avec les courbes théoriques (---, ----,) pour des échantillons recuits à 600°C, sous pression de vapeur d'eau.

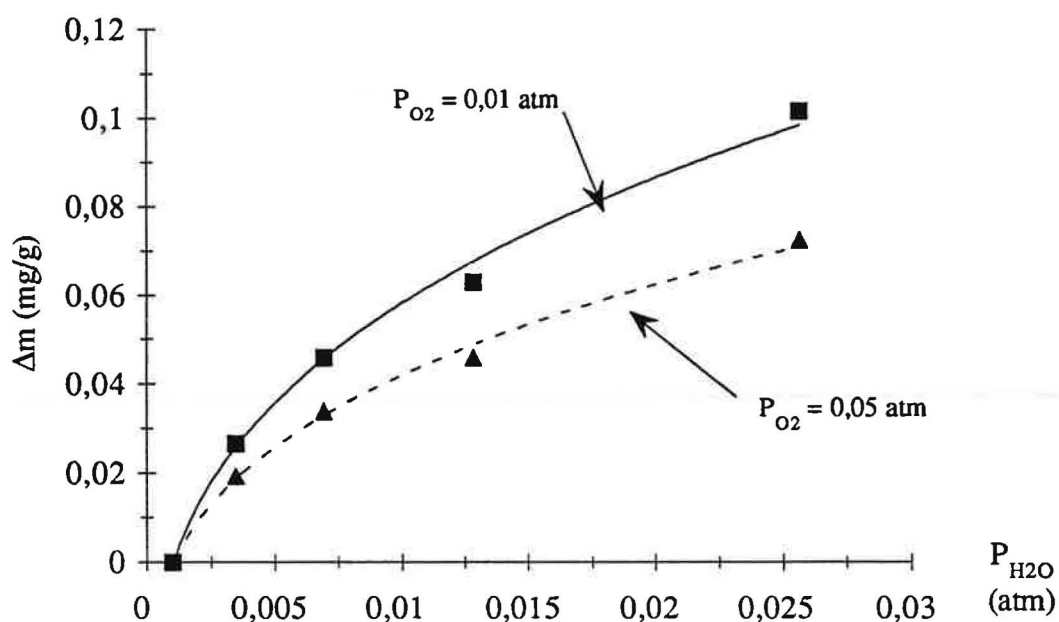


Figure V.14. : ajustement des points expérimentaux (points triangles et carrés) avec les courbes théoriques (---, ----) pour des échantillons recuits à 1200°C, sous pression de vapeur d'eau.

III.4. Conclusions du modèle de défauts de surface

Ce modèle de défauts de surface permet une interprétation plus simple des variations de conductance électrique avec la pression d'oxygène ou de vapeur d'eau. Il présente divers avantages, par rapport au modèle de défauts intrinsèques :

1. Ce modèle tient compte des espèces adsorbées en surface, notamment les espèces hydroxylées.
2. La conductance est exprimée uniquement par l'intermédiaire de la concentration en électrons. Il n'y a pas d'autres défauts qui interviennent.
3. Les résultats expérimentaux, représentés en courbe log-log sont directement exploitables par le modèle :
 - sous oxygène, la conductance expérimentale est proportionnelle à $P_{O_2}^{-1/6}$, le cas de Brouwer est le cas où $(e') = 2 (V_O^{\bullet\bullet})$;

- sous oxygène et vapeur d'eau, la conductance expérimentale est proportionnelle à $P_{H_2O}^{-1/6} P_{O_2}^{-1/4}$, le cas de Brouwer est le cas où $(OH^- - s) = 2 (V_O^{\bullet\bullet})$.

Toutefois, il reste un point inexpliqué : l'indépendance de la conductance d'un échantillon recuit à 600°C avec la pression de vapeur d'eau. Par conséquent, il reste une interrogation sur la signification des espèces $(OH^- - s)$, qui, en présence d'oxygène et vapeur d'eau, sont supposées être majoritaires dans l'électroneutralité.

Les variations de masse peuvent aussi s'expliquer par ce modèle, et apportent ainsi une confirmation de sa validité. Contrairement au modèle de défauts intrinsèques, les ajustements de la masse sont bons pour les échantillons recuits à 1200°C et nettement moins bon, voir mauvais, pour des échantillons recuits à 600°C.

Ce modèle semble être mieux adapté aux échantillons recuits à 1200°C qu'aux échantillons recuits à 600°C. L'explication tiendrait peut être au fait que les échantillons recuits à 600°C contiennent encore une espèce hydroxylées à la surface : OH_{650} , alors que cette espèce ne semble pas exister à la surface des échantillons recuits à 1200°C

IV. Etude et interprétation des courbes $G = f(T)$, aspects cinétiques

Un modèle tenant compte des défauts de surface a été développé, pour expliciter les lois de pression de la conductance et de la masse. Ce modèle apparaît tout aussi satisfaisant que le modèle des défauts intrinsèques, à savoir qu'il permet de décrire assez bien une grande partie des résultats expérimentaux. Nous allons donc, dans cette partie, tenter de donner une interprétation des courbes de conductance et d'activité catalytique, mesurées en descente de température, sur la base du modèle de défauts de surface.

Les réactions d'oxydation des gaz seront écrites en tenant compte des espèces adsorbées décrites dans le paragraphe II. Nous supposerons être en atmosphère humide, c'est-à-dire en présence de vapeur d'eau. La conductance électrique est supposée directement proportionnelle à la concentration en électrons (voir paragraphe III.). Ces réactions sont supposées être représentatives des types de mécanismes intervenant à la surface du SnO_2 . Il est évident que d'autres réactions sont possibles. Par conséquent, cette interprétation ne se veut pas unique. Notre souhait est simplement de montrer que les réactions intervenant en surface et reliées aux défauts dans le solide permettent de donner une interprétation de nos résultats.

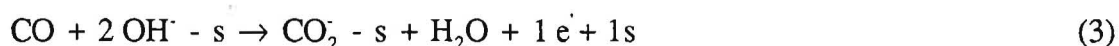
Nous avons vu, dans l'étude bibliographique, que les mécanismes réactionnels intervenant entre le SnO_2 et les divers gaz étudiés sont généralement très compliqués. Les mécanismes réactionnels que nous avons choisi tiennent compte de la création d'espèces ($\text{O}^- - \text{s}$) en surface et d'un équilibre de ces espèces de surface avec le réseau. Seule la réaction d'adsorption du gaz étudié est choisie comme étant réversible. De plus, l'espèce adsorbée issue de cette réaction de chimisorption du gaz est choisie arbitrairement comme étant le défaut prédominant. La réaction qui décrit l'équilibre entre les espèces oxygénées en surface et les espèces oxygénées du réseau est supposée être toujours à l'équilibre et elle a lieu quelque soit les conditions.

IV.1. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du CO

Le mécanisme réactionnel que nous allons développer prend en compte plusieurs phénomènes expérimentaux décrits dans les chapitres précédents :

- la vapeur d'eau a une influence sur la conductance électrique du SnO_2 (Chapitre II),
- il existe un équilibre entre les espèces oxygénées de surface et du réseau (paragraphe III de ce chapitre),
- il y a dégagement de CO_2 (Chapitre IV),
- des espèces oxygénées et hydroxylées ont été mises en évidence à la surface du SnO_2 .

Compte tenu des hypothèses que nous avons citées précédemment, le système réactionnel peut s'écrire de la manière suivante :





θ_1 , θ_2 et θ_3 sont les taux de recouvrement des espèces $(\text{O}^- - s)$, $(\text{CO}_2^- - s)$ et $(\text{OH}^- - s)$ respectivement. Ils sont supposés faibles, ce qui entraîne $\theta_1 \sim \theta_2 \sim \theta_3 \ll 1$.

Pour écrire ce système, plusieurs solutions et plusieurs hypothèses ont été étudiées. L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que les réactions 1 à 4 sont nettement déplacées dans le sens direct, et que la réaction 5 décrit un équilibre entre les espèces oxygénées en surface et les espèces oxygénées du réseau. Dans l'hypothèse de l'état stationnaire, l'expression qui décrit alors la variation de la concentration en électrons en fonction de la température de mesure est une fonction exponentielle simple donc monotone croissante ne présentant pas d'intérêt dans notre cas.

La deuxième solution que nous avons étudiée consiste à supposer que l'une des réactions est réversible. Nous avons tout d'abord supposé que la réaction 1 est réversible, les réactions 2 à 4 restant irréversibles. Dans ce cas, la solution est assez compliquée et ne sera pas développée. Si la réaction 4 est réversible, la solution est similaire à la précédente. Si la réaction 3 est supposée être réversible, la solution obtenue n'est pas représentative des résultats expérimentaux. Si la réaction réversible est la réaction 2, la solution obtenue peut dans certaines conditions, traduire les phénomènes observés. Cette solution, que nous nous proposons d'étudier, donne des résultats satisfaisants. Les calculs sont développés dans les pages suivantes.

L'électroneutralité est donnée par la relation suivante :

$$(\text{OH}^- - s) + (\text{O}^- - s) + (\text{CO}_2^- - s) + (e^-) = 2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$$

Plusieurs cas de Brouwer peuvent être déduits de cette équation d'électroneutralité. Nous avons supposé que le défaut prédominant est issu de la réaction de chimisorption du gaz, soit :

$$(\text{CO}_2^- - s) = 2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$$

Les vitesses V_1 , V_2 , V_3 et V_4 sont les vitesses des réactions (1), (2), (3) et (4), et s'expriment comme suit :

$$V_1 = k_1 P_{O_2} (e')^2$$

$$V_2 = k_2 P_{H_2O} (e') \theta_1 - k_2' \theta_3^2$$

$$V_3 = k_3 P_{CO} \theta_3^2$$

$$V_4 = k_4 \theta_2$$

Le système est supposé être à l'état stationnaire, c'est-à-dire que $d\theta_1/dt = d\theta_2/dt = d\theta_3/dt = 0$, d'où $2V_1 = V_2 = V_3 = V_4$.

De l'égalité entre V_1 et V_4 , on obtient :

$$\theta_2 = \frac{2 k_1}{k_4} P_{O_2} (e')^2$$

De l'expression de la constante d'équilibre K , on obtient :

$$\theta_1 = \frac{k_4}{K k_1 P_{O_2} (e')^3}$$

De l'égalité entre V_1 et V_2 , on obtient l'expression de (e') :

$$(e') = \left[\frac{k_2 k_4 P_{H_2O}}{2 k_1^2 K P_{O_2}^2 \left(1 + \frac{k_2'}{k_3} P_{CO} \right)} \right]^{1/4}$$

E_1 , E_2 , E_3 et E_4 sont les énergies d'activation des réactions (1), (2), (3) et (4), et les constantes de vitesse sont de la forme :

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

On obtient donc la concentration en électrons :

$$(e') = \left[\frac{k_{0,2} k_{0,4} P_{H_2O}}{2 k_{0,1}^2 K_0 P_{O_2}^2 k_0^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{-2E_1 - \Delta H + E_2 + E_4 - E_3}{RT}\right) + \exp\left(\frac{-2E_1 - \Delta H + E_2 + E_4 - E_2'}{RT}\right)} \right]^{1/4}$$

Vérifions que cette fonction admet un extremum en fonction de la température dans certaines conditions. Il s'agit donc de calculer la dérivée de cette fonction par rapport à la température T , et de déterminer s'il existe au moins une valeur pour laquelle elle s'annule.

La dérivée d'une telle fonction $1/u$ est égale à : $-u'/u^2$. Cette dérivée est de la forme :

$$(e')' = \left[\frac{\frac{A}{RT^2} \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) + \frac{B}{RT^2} \exp\left(-\frac{B}{RT}\right)}{\left(\exp\left(-\frac{A}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{B}{RT}\right)\right)^2} \right] \times \text{constante}$$

Pour que la fonction passe par un maximum, il faut que la dérivée s'annule et change de signe (pour cela, le signe de A doit être différent du signe de B). Ceci a été vérifié pour certaines valeurs numériques des énergies d'activation des réactions. Par exemple, si $A > 0$ et si $B < 0$, il faut que $E_2' > E_3$. Donc, dans certaines conditions, la dérivée s'annule et change de signe. Dans ce cas, la variation de la concentration en électrons en fonction de la température de mesure passe par un maximum. Pour d'autres valeurs, la dérivée ne s'annule pas et l'expression de la dérivée est positive. Dans ce cas, la variation de la concentration en électrons en fonction de la température est croissante.

Dans ces conditions, les variations qualitatives de la concentration en électrons sont données sur la figure V.15., ainsi que les variations de l'activité catalytique correspondantes. L'activité catalytique est donnée soit par la disparition du CO, c'est-à-dire $-V_3$, soit par

l'apparition de CO_2 , c'est-à-dire V_4 . Expérimentalement, la mesure de l'activité catalytique a été donnée par l'apparition du CO_2 , donc V_4 .

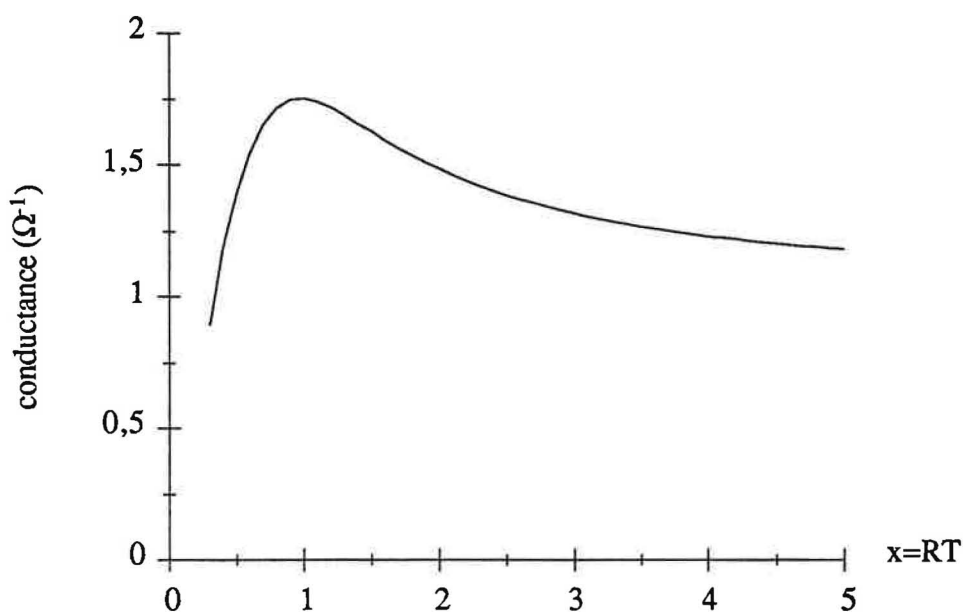


Figure V.15a. : variations théoriques de la conductance.

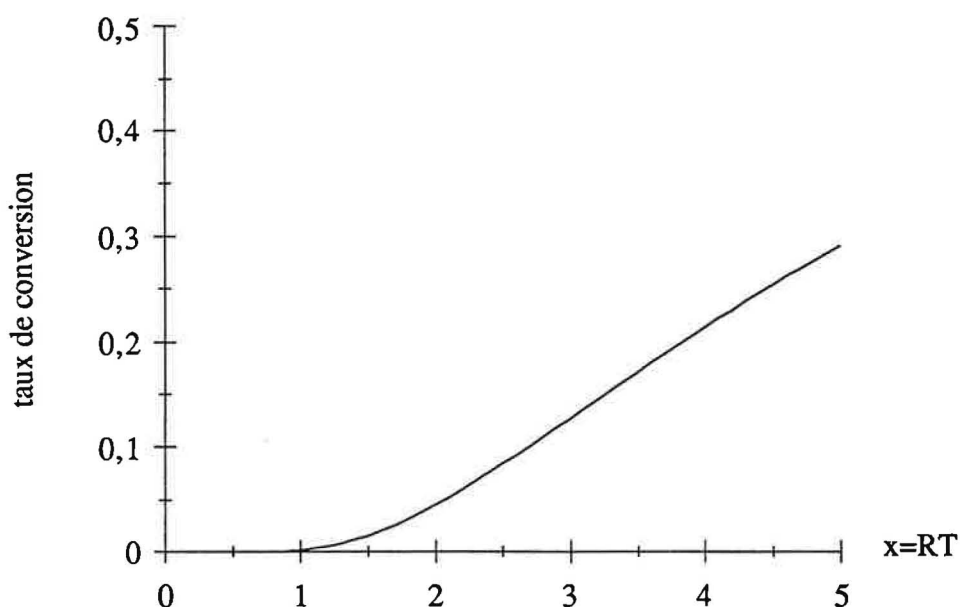


Figure V.15b. : variations théoriques de l'activité catalytique.

Figures V.15a. et b. : variations de la concentration en électrons (proportionnelle à G) et de l'activité catalytique correspondante en fonction de la température, d'après les équations issues du modèle (l'abscisse x est proportionnelle à T).

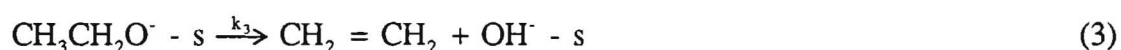
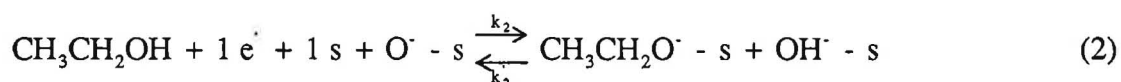
Les variations de l'activité catalytique avec la température sont proches de celles qui sont observées expérimentalement. Il en est de même pour les variations de la conductance électrique.

Il est important de noter que, quel que soit le cas de Brouwer choisi, l'expression de la concentration en électrons est toujours de la même forme.

D'autres modèles ont été testés pour le CO. Mais, ils nous conduisent à des résultats compliqués mathématiquement, et donc difficile à exploiter dans le cadre de ce travail.

IV.2. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthanol

Compte tenu des diverses hypothèses retenues pour l'étude de l'oxydation du CO, nous proposons pour l'éthanol, un mécanisme proche du précédent. Dans ce cas, la vapeur d'eau intervient indirectement, bien que les observations expérimentales soient similaires pour les deux gaz (Chapitre II). La réaction qui décrit la chimisorption du gaz étudié est supposée réversible. Les produits de décomposition que nous avons mis en évidence expérimentalement sont le CO₂ et H₂O. Ces produits sont supposés provenir de l'oxydation de l'éthylène par l'oxygène gazeux, l'éthylène provenant de l'oxydation de l'éthanol. Le système réactionnel peut donc s'écrire de la manière suivante :



Les réactions (1), (3) et (4) sont irréversibles. La réaction (2) est réversible, et la réaction (5) est à l'équilibre. k_1 , k_2 et k_2' , k_3 , k_4 sont les constantes de vitesse des réactions (1) à (4). K est la réaction d'équilibre de la réaction (5).

Les notations utilisées sont les mêmes que précédemment. θ_1 , θ_2 et θ_3 sont les taux de recouvrement des espèces ($O^- - s$), ($CH_3CH_2O^- - s$), ($OH^- - s$) respectivement. Ces taux sont supposés être faibles.

L'électroneutralité est donnée par la relation suivante :

$$(OH_o^-) + 2(V_o^{..}) = (e^-) + (O^- - s) + (HO^- - s) + (CH_3CH_2O^- - s)$$

soit :

$$(CH_3CH_2O^- - s) = 2(V_o^{..})$$

De la même manière que précédemment, on obtient alors l'expression de la concentration en électrons :

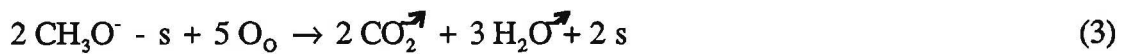
$$(e^-) = \left(\frac{2 k_2 k_3 P_{alcohol}}{K k_1^2 P_{O_2}^2 \left(1 + \frac{2 k_2'}{k_4} \right)} \right)^{1/4}$$

Cette expression est similaire à celle obtenue pour la catalyse du CO. De la même manière que pour le CO, la variation de la concentration en électrons avec la température présente un maximum pour certaines valeurs des énergies d'activation, et l'allure de cette courbe est assez proche des variations expérimentales avec la température de mesure.

L'activité catalytique peut être représentée par la production d'éthylène, qui s'oxyde ensuite immédiatement en CO_2 et H_2O . La vitesse V_3 est représentative de cette activité. De la manière identique à la catalyse du CO, cette courbe théorique se rapproche de la courbe expérimentale (voir figure V.15.), ce qui nous donne bien une variation du taux de décomposition en accord avec les variations expérimentales.

IV.3. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane

Ici encore, nous avons les mêmes hypothèses que pour les mécanismes réactionnels proposés pour l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'éthanol. Le système réactionnel peut donc s'écrire de la manière suivante :



par simplification des mécanismes proposés par YAMAZOE.

Les réactions (1), (3) et (4) sont irréversibles, la réaction (2) est réversible, et la réaction (5) est à l'équilibre. k_1 , k_2 et k_3 , k_3 et k_4 sont les constantes de vitesse des réactions (1) à (4), et K est la constante d'équilibre de la réaction (5). Les notations utilisées sont les mêmes que précédemment. θ_1 , θ_2 et θ_3 sont les taux de recouvrement des espèces ($\text{O}^- - \text{ s}$), ($\text{CH}_3\text{O}^- - \text{ s}$) et ($\text{OH}^- - \text{ s}$) respectivement. Ces taux sont supposés être faibles.

L'électroneutralité est donnée par la relation suivante :

$$2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}) + (\text{OH}_\text{O}^\bullet) = (\text{e}') + (\text{HO}^- - \text{ s}) + (\text{O}^- - \text{ s}) + (\text{CH}_3\text{O}^- - \text{ s})$$

soit :

$$2 (\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}) = (\text{CH}_3\text{O}^- - \text{ s}) = \theta_2$$

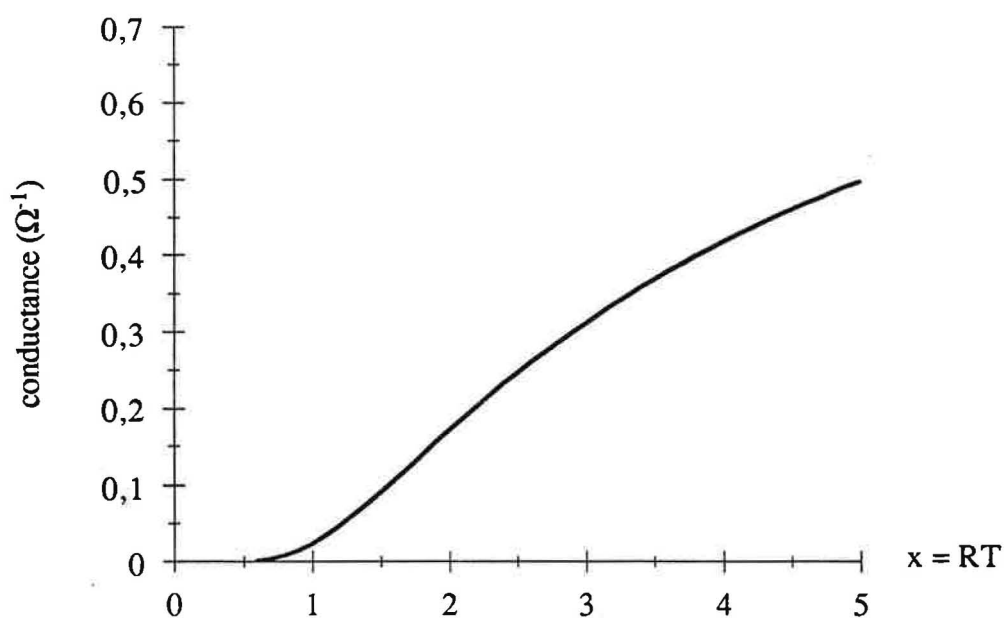


Figure V.16a. : variations théoriques de la conductance.

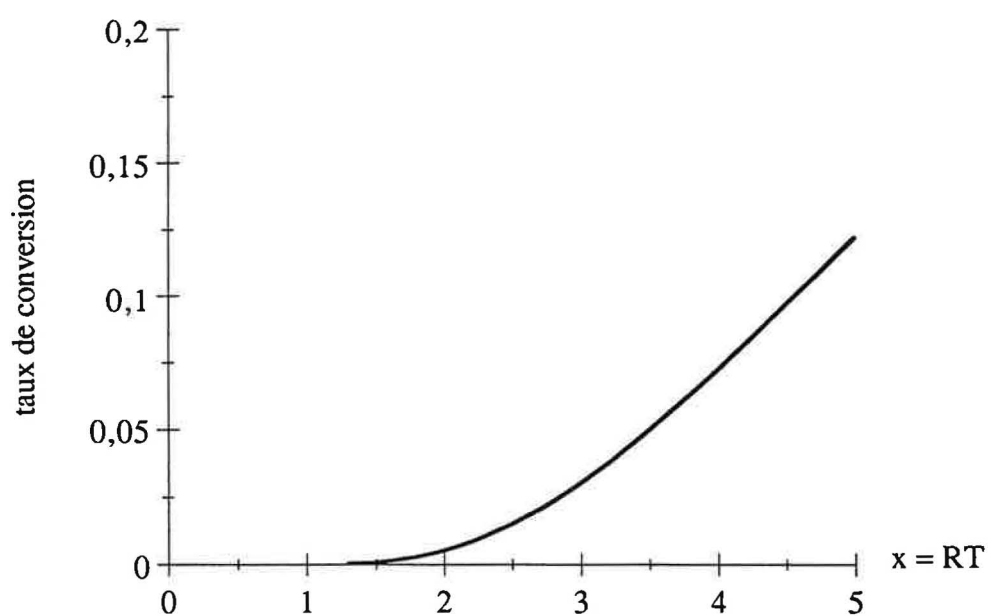


Figure V.16b. : variations théoriques de l'activité catalytique.

Figures V.16a. et b. : variations de la concentration en électrons (proportionnelle à G) et de l'activité catalytique correspondante, d'après les équations issues du modèle.

On obtient alors l'expression de la concentration en électrons (e') :

$$(e') = \left(\frac{2^2 k_2 k_3 P_{CH_4}}{K^2 k_1^2 P_{O_2}^2 \left(1 + \frac{2 k_2}{k_4} \right)} \right)^{1/6}$$

Cette expression est de forme identique à celle qui a été obtenue dans la cas de l'oxydation du CO. Or, nous avons vu, que, selon les valeurs des énergies d'activation de chaque réaction, cette expression peut être strictement monotone croissante, sur un intervalle d'étude donné. Les courbes théoriques ainsi obtenues sont sans maximum.

Ainsi, les variations théoriques de la conductance et de l'activité catalytique (données ici par la vitesse $V_3 = k_{o_1} P_{O_2}^{1/2} (e')$) sont en accord avec les variations expérimentales de ces deux grandeurs observées au cours de la descente de température de mesure (Figure V.16.). De plus, d'après VINCENT, nous savons que plus la pression de gaz augmente, plus la conductance est élevée, ce qui est vérifié par cette expression théorique de la concentration en électrons, et donc de la conductance G.

Il est à noter aussi, qu'expérimentalement, la conductance mesurée sous méthane est presque indépendante de la pression de vapeur d'eau. Ceci est aussi exact d'après cette expression, car le terme P_{H_2O} n'apparaît pas.

IV.4. Conclusions sur les aspects cinétiques

Ces divers modèles cinétiques sont obtenus d'après le modèle développé pour l'étude des lois de pression, et en tenant compte des défauts de surface. Nous avons vu, d'après les mécanismes réactionnels décrits, que l'allure des courbes $G = f(T)$ peut être interprétée qualitativement, de même que les variations des taux de conversion avec la température de mesure. Sous alcool et sous monoxyde de carbone, les variations théoriques de la conductance passent par un maximum, alors que la variation de l'activité catalytique au cours de la décroissance de la température de mesure est continûment décroissante. Sous méthane, les deux courbes sont décroissantes.

Sous monoxyde de carbone et en présence de vapeur d'eau, il a été constaté expérimentalement que la conductance augmentait et que l'activité catalytique diminuait. Ce fait n'est pas pris en compte pour l'écriture de ces réactions et la concentration en électrons ne contient pas le terme P_{H_2O} . Mais, bien que le terme P_{H_2O} n'apparaisse pas dans la concentration en électrons, le mécanisme tel qu'il est écrit définit l'eau comme un catalyseur : cette espèce est régénérée au cours du mécanisme. L'expression de la concentration respecte par contre l'influence de la pression de CO : si P_{CO} augmente, la conductance augmente aussi. Dans cette expression, nous avons aussi $P_{O_2}^{-1/5}$, ce qui constitue une valeur proche de celles que nous avons obtenu, à savoir $-1/6$ pour les lois en fonction de la pression d'oxygène.

Sous alcool et sous CO, nous savons que plus la pression du gaz est élevée, plus la conductance électrique est grande. Ce fait expérimental est respecté dans cette expression théorique de la concentration en électrons. Par contre, nous savons que la présence de vapeur d'eau modifie la valeur de la conductance, et ceci n'apparaît pas dans les deux expressions théoriques.

Ces analogies entre les variations théoriques et expérimentales, ainsi que la vérification des lois de pression à partir du même modèle, justifient la prise en compte des défauts de surface pour l'étude des interactions gaz-solide avec le dioxyde d'étain.

V. Etude et interprétation des courbes $G = f(T)$ d'après l'évolution de la texture

Au Chapitre II, il a été observé que la conductance, mesurée à température fixée, sous différentes atmosphères gazeuses, augmente lorsque la température de recuit augmente, passe par un maximum puis diminue. Ceci a été relié à l'évolution de la taille des grains, l'amélioration des contacts entre grains, puis la création de trous et de fissures.

L'étude des états de surface du SnO_2 a mis en évidence qu'une grande quantité d'espèces hydroxylées sont présentes en surface. Il semble que ces espèces soient fortement impliquées dans les mécanismes réactionnels qui interviennent. Notamment deux espèces hydroxylées désorbant à 400°C et 500°C paraissent jouer un rôle au cours des variations de conductance en descente de température sous éthanol et monoxyde de carbone, ces courbes présentant deux maximums, vers 300°C et 400°C.

L'étude de l'activité catalytique a mis en évidence le fait que, sous monoxyde de carbone et éthanol, la présence de vapeur d'eau provoque une augmentation de la conductance et une diminution de l'activité catalytique.

La seule prise en compte des défauts intrinsèques au dioxyde d'étain ne permet pas d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux de manière simple. Il est alors nécessaire de faire intervenir les défauts de surface, et notamment les espèces hydroxylées, qui sont bien évidemment reliées à la texture et à la morphologie du matériau. Le modèle faisant intervenir les défauts de surface a permis de trouver des expressions qualitatives de la conductance électrique G et de l'activité catalytique. Ces expressions, qui dépendent de la température peuvent, dans certaines conditions passer par un maximum et permettre une interprétation qualitative des courbes expérimentales.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons revenir à certaines évolutions de la microstructure que nous avons observées, et voir s'il est possible de parfaire cette explication de l'allure des courbes $G = f(T)$. Cela tient compte de l'existence de plusieurs types d'espèces hydroxylées à la surface des échantillons, et le but est d'expliquer l'existence des deux températures de pics, à 220°C et à 400°C, qui apparaissent sous alcool et monoxyde de carbone.

V.1. Pic de conductance à basse température (200°C)

Nous rappelons que lorsque l'échantillon est recuit à 600°C, il contient des petits grains. Il existe un grand nombre de chemins de percolation. Quand la température de recuit s'élève jusqu'à 1000°C, ces petits grains disparaissent, et les contacts entre grains s'améliorent. A 1200°C, les grains sont assez gros et présentent un bon contact entre eux, mais il y a alors apparition de failles.

L'action des gaz sur les joints de grains (ou zones de contacts entre grains) pourrait avoir lieu à basse température seulement. Le mode d'action peut s'expliquer comme suit (se référer au Chapitre I) :

1. A basse température, les petits grains sont bloquants, en l'absence de gaz. Les espèces hydroxylées et oxygénées s'adsorbent préférentiellement dans ces zones, créant ainsi une zone de déplétion dont la profondeur est supérieure au demi-diamètre du col. Cette zone de contacts entre grains est donc **bloquante**.
2. Lorsque le gaz s'adsorbe sur ces zones (CO ou alcool qui sont des gaz réducteurs), ils réagissent avec un hydroxyle de surface (cf. Chapitre

interprétation) ou avec un oxygène adsorbé en surface et leurs concentrations diminuent (cf. bibliographie YAMAZOE). Cette réaction induit une diminution de la profondeur de la zone déplétée. Cette zone devient **passante** ou **moins bloquante**, et donc moins résistive. Il s'ensuit une augmentation de la conductance.

3. A température plus élevée, ce gaz désorbe, les zones de contact redeviennent **bloquantes**. D'où le passage par un maximum.

V.2. Pic de conductance à haute température (400°C)

Ce pic pourrait être lié à la présence ou à l'absence des OH_{500} .

Sur l'échantillon recuit à 1200°C, ce pic de conductance dit "haute température" est important. Sur le recuit à 600°C, il existe sous forme d'épaulement, dont l'intensité est plus faible que pour le recuit à 1200°C.

Or, sur l'échantillon recuit à 1200°C, il y a peu d' OH_{500} . Ces espèces sont surtout présentes sur les petits grains.

A cette température de mesure de 400°C, les espèces hydroxylées OH_{500} bloquent des sites. D'où, la réaction due aux gaz (l'alcool se décompose en H_2O et CO_2) provoque une variation de conductance plus forte sur le recuit à 1200°C que sur le recuit à 600°C.

V.3. Conclusions sur l'évolution de la texture

La prise en compte de la texture dans l'interprétation des courbes $G = f(T)$ permet d'une part d'expliquer la présence d'un pic de conductance, comme cela a aussi été montré à l'aide du modèle de défauts de surface. D'autre part cela montre qu'il peut exister plusieurs maximums de conductance directement dépendants de l'existence de différentes espèces hydroxylées en surface. Par exemple sur l'échantillon recuit à 600°C, l'alcool réagit avec les OH_{400} (dits basse température) et les OH_{500} empêchent l'action de l'alcool pour donner le pic de conductance "haute température". Par contre, sur l'échantillon recuit à 1200°C, l'absence des OH_{500} permet à l'alcool de réagir et de donner le pic de conductance "haute température".

Ainsi, ces deux explications se complètent l'une et l'autre. Cela souligne la difficulté à donner une unique interprétation de ces phénomènes très complexes, qui ont lieu au contact de ce matériau polycristallin.

VI. Conclusions

Nous avons proposé, dans ce chapitre, diverses interprétations des phénomènes que nous avons observés à la surface du SnO_2 . Nous avons constaté qu'il n'existe pas une unique interprétation permettant d'expliquer à la fois les lois de pression et les courbes $G = f(T)$.

Concernant les lois de pression, la modélisation proposée à partir de l'étude des défauts intrinsèques est assez cohérente avec les expériences. En effet, sous oxygène, les ajustements des variations de la masse et de la conductance électrique sont bons, surtout pour les échantillons recuits à 600°C . Pour expliquer les variations de la conductance électrique en présence de vapeur d'eau et d'oxygène, nous avons été contraints de faire intervenir deux défauts intrinsèques. Même si on peut s'interroger sur la signification physique de ce mélange, ce modèle semble acceptable. Les deux défauts à prendre en compte pour expliquer les variations de la conductance électrique sont les électrons et les lacunes d'oxygène simplement ionisées. Les ajustements effectués sur les variations de masse permettent de vérifier la validité du modèle. Les ajustements sont globalement meilleurs sur les échantillons recuits à 600°C que sur les échantillons recuits à 1200°C . De plus, les valeurs des enthalpies de réaction que nous avons pu déduire des expériences et des ajustements sont proches de celles qui sont données dans la littérature.

Une autre voie pour interpréter les lois de pression expérimentales est celle constituée par une étude des défauts de surface. Cette solution découle des observations qui ont été faites en thermodésorption et qui ont mis en évidence plusieurs espèces hydroxylées adsorbées à la surface du SnO_2 , ces espèces pouvant être différentes selon la température de recuit des échantillons. A travers ce modèle, nous avons pu proposer une explication simple et directe des variations de la conductance, plus évidente que pour le modèle précédent. En effet, les variations théoriques de la concentration en électrons sont suffisantes pour interpréter les lois de pression observées concernant la conductance. Toutefois, il est important de noter que si ce modèle convient très bien pour interpréter les résultats des échantillons recuits à 1200°C , il ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes observés sur des échantillons recuits à 600°C , notamment en présence de vapeur d'eau. Cela se vérifie encore avec les ajustements effectués sur les variations de la masse.

Les différences de comportement observées entre un échantillon recuit à 600°C et un échantillon recuit à 1200°C pourraient être dues à la présence des OH_{650} ou des OH_{500} se trouvant à la surface des échantillons. Il est fort probable que l'explication réelle se trouve dans un modèle mixte tenant compte à la fois des défauts intrinsèques et des défauts de surface. Toutefois, le rôle que jouent les espèces hydroxylées en surface aurait probablement pu être approfondi par une étude des lois de pression à plus haute température, 700°C ou 750°C par exemple, de manière à s'affranchir des OH_{650} . Mais, compte tenu de notre intérêt pour les courbes $G = f(T)$, qui sont en relation directe avec les capteurs de gaz, nous souhaitons étudier les lois de pression du dioxyde d'étain dans un domaine de température proche. C'est pourquoi la température de mesure maximum pour l'étude des lois de pression a été fixée à 600°C.

Le modèle des défauts de surface nous a conduit à étudier de manière théorique les cinétiques de réactions entre le SnO_2 et différents gaz (monoxyde de carbone, alcool, méthane), en fonction de la température de mesure. Le calcul de la concentration en électrons par ce modèle permet d'obtenir des courbes passant par un maximum pour le monoxyde de carbone et l'alcool, et des courbes monotone pour le méthane. Ce modèle permet donc une description qualitative des courbes expérimentales $G = f(T)$. L'activité catalytique déduite de ce modèle nous permet aussi de retrouver qualitativement les variations expérimentales des taux de conversion. Cette modélisation des défauts de surface illustre la possibilité d'interpréter à la fois les lois de pression mesurée en isotherme et les variations cinétiques en descente de température.

La difficulté à présenter un unique modèle permettant d'expliquer l'ensemble des résultats souligne la complexité des phénomènes intervenant dans les variations de conductance. En effet, il faut à la fois prendre en compte les défauts intrinsèques du matériau, les espèces adsorbées en surface, la taille des grains, la qualité des contacts entre grains, ... Pour approfondir cette étude, il serait donc extrêmement intéressant d'étudier les lois de pression sous méthane, sous monoxyde de carbone, ... pour différentes températures de mesure et plusieurs conditions de recuit. Cette étude permettrait de mieux déterminer et d'affiner les mécanismes réactionnels entre le SnO_2 et les différents gaz. Ainsi, une explication globale pourrait éventuellement être élaborée.

Etant donné que l'expression de la conductivité électrique en fonction uniquement de la concentration en électrons libres dans le solide ne permet pas d'expliquer simplement l'ensemble des résultats expérimentaux et qu'il convient de lui associer d'autres espèces porteuses de charge, une direction de travail à venir pourrait concerner l'influence de l'hydrogène. Il serait en effet judicieux de mettre en place une modélisation des défauts prenant en compte le proton comme espèce mobile avec une possibilité de "saut" à partir des groupements hydroxyles. L'étude des lois de pression sous hydrogène avec ou sans vapeur d'eau devrait pouvoir apporter certains éléments de réponse.

CONCLUSION

En conclusion, ce travail nous a permis d'affiner notre connaissance du SnO_2 , élément sensible à l'environnement gazeux et très fréquemment utilisé dans le domaine de la détection des gaz.

A partir de l'étude de l'influence de la température de recuit, nous avons pu déterminer l'évolution des propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain. Notamment, concernant l'évolution de la taille des grains, nous avons constaté que les petits grains disparaissent au fur et à mesure que la température de recuit s'élève. Ainsi, la taille moyenne des grains augmente. Parallèlement, nous observons que les contacts entre grains s'améliorent.

Une attention particulière a été portée sur l'évolution des propriétés électriques, tout d'abord en fonction de la température de recuit des échantillons, puis en fonction de la température de mesure sous différentes atmosphères gazeuses. Lorsque la température de recuit s'élève, la conductance électrique des échantillons de SnO_2 mesurée à 400°C augmente, passe par un maximum (température de recuit : 1000°C environ) puis diminue. Cette évolution peut être rapprochée de l'augmentation de la taille des grains, qui est accompagnée par l'amélioration des contacts entre grains, et qui est suivi par l'apparition de failles entre les grains.

En fonction de la température de mesure, sous éthanol ou sous monoxyde de carbone, nous observons deux pics de conductance à 220°C et à 370°C . Le pic de conductance à 370°C semble être favorisé par l'élévation de la température de recuit. Ces pics de conductance paraissent être liés aux espèces hydroxylées adsorbées à la surface du SnO_2 .

Afin de mieux connaître les propriétés électriques de ce matériau, nous avons ensuite étudié son comportement en fonction de la pression d'oxygène et de vapeur d'eau. Les mesures ont été faites, en majorité, en isotherme à 600°C sur deux types d'échantillons recuits à 600°C et à 1200°C .

Nous avons observé que ces deux types d'échantillons se comportent de manière identique sous oxygène. De même, en présence d'oxygène avec une pression de vapeur d'eau fixée, les variations de conductance électrique en fonction de P_{O_2} sont identiques. Par contre, en présence de vapeur d'eau avec une pression d'oxygène fixée, nous constatons que la conductance des échantillons recuits à 600°C semble être quasiment indépendante de la pression de vapeur d'eau, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons recuits à 1200°C . Les mêmes lois de pression ont aussi été étudiées par thermogravimétrie.

Cette étude des lois de pression, nous a permis de proposer un modèle de défauts quasichimiques tenant compte des défauts intrinsèques au matériau. Nous avons pu interpréter les variations de conductance électrique avec la pression d'oxygène et de vapeur d'eau en prenant en compte deux défauts : les électrons et les lacunes d'oxygène doublement ionisées. Les expériences effectuées en thermogravimétrie permettent de valider ce modèle, qui semble être particulièrement adapté aux échantillons recuits à 600°C.

Un autre point de vue est proposé, qui tient compte des espèces adsorbées à la surface du dioxyde d'étain. Préalablement, nous avons étudié expérimentalement, les états de surface du SnO_2 et sa réactivité, par thermodésorption et activité catalytique respectivement. Trois espèces hydroxylées ont été mises en évidence, qui désorbent à 300°C, 500°C et 650°C. Deux espèces oxygénées ont été mises en évidence qui désorbent à 650°C et à 900°C.

A partir de ces observations, un modèle de défauts de surface a été proposé. Ce modèle permet d'interpréter les variations de conductance électrique avec la pression d'oxygène et de vapeur d'eau en prenant en compte uniquement les électrons dans l'expression de la conductance. Les expériences de thermogravimétrie permettent de valider ce modèle, qui s'adapte particulièrement pour les échantillons recuits à 1200°C.

De ce modèle de défauts de surface, un modèle cinétique en découle. Nous montrons alors que les variations théoriques de conductance avec la température de mesure (courbes $G = f(T)$) sous alcool et CO peuvent passer par un maximum, l'activité catalytique théorique présentant simultanément une variation monotone. Ceci correspond qualitativement, aux observations expérimentales.

Actuellement, il semble que la réalité soit intermédiaire entre le modèle de défauts intrinsèques et le modèle de défauts de surface. La réalité expérimentale est donc complexe.

Afin d'améliorer notre connaissance des mécanismes réactionnels qui ont lieu à la surface du SnO_2 , il serait souhaitable de poursuivre cette étude. Par exemple, il serait intéressant de déterminer les lois de pression du monoxyde de carbone, de l'éthanol ou du méthane ou encore de l'hydrogène, en ayant soin de maîtriser les pressions d'oxygène et de vapeur d'eau.

Ceci permettrait de déterminer plus précisément les mécanismes réactionnels proposés dans l'étude cinétique. La connaissance de ces mécanismes réactionnels permettrait d'optimiser alors le fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain, en choisissant au mieux la température de mesure, et éventuellement l'élément dopant adéquat, pour accroître la sélectivité de la détection.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BARSAN N., GRIGOROVICI R., IONESCU R., MOTRONEA M., VANCU A.

Mechanism of gas detection in polycrystalline thick film SnO₂ sensors

Thin Solids Films, Vol. 171, pp. 53-63, 1989

BIELANSKI A., HABER J.

Oxygen in catalysis on transition metal oxides

Catal. Rev. - Sci. Eng., Vol. 19 (1), pp. 1-41, 1971

BREUIL P.

Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels

Thèse d'état, Saint-Etienne, 1989

BRUNO L.

Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.

Thèse d'état, Saint-Etienne, 1994

BUI N.

Evolution des états de surface du dioxyde d'étain en fonction du traitement gazeux au dioxyde de soufre. Application à l'étude des systèmes dioxyde d'étain-hydrogène sulfuré et dioxyde d'étain-benzène

Thèse d'état, Saint-Etienne, 1985

CLIFFORD P.K., TUMA D.T.

Characteristics of semiconductor gas sensors. II. Transient response to temperature change

Sensors and Actuators (3), pp. 255-281, 1983

COLES G.S.V., WILLIAMS G.

Effects of high temperature sintering on SnO₂ response to reducing gases

J. Mater. Chem., Vol. 2, n° 1, pp. 23-29, 1992

DESSEMOND L.

Spectroscopie d'impédance des fissures dans la zircone cubique

Thèse d'état, Grenoble, 1992

EGASHIRA M., KAWASUMI S., KAGAWA S. SEIYAMA T.

Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. I. Anatase and rutile

Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol. 51, n° 11, pp. 3144-3149, 1978

EGASHIRA M., NAKASHIMA M., KAWASUMI S.

Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. II. Tin oxide surfaces

J. Phys. Chem., Vol. 85, pp. 4125-4130, 1981

ERICKSON J.W., SEMANCIK S.

Surface conductivity changes in SnO_2 (110): effects of oxygen

Surface Science 187, pp. L658-L662, 1987

FONSTADT C.G., REDIKER R.H.

Electrical properties of high quality stannic oxide crystals

Journal of Applied Physics, Vol. 42, n° 7, pp. 2911-2918, 1971

FULLER M.J., WARWICK M.E.

The catalytic oxidation of carbon monoxide in tin (IV) oxide

Journal of Catalysis, Vol. 29, pp. 441-450, 1973

GARDNER J.W.

Electrical conduction in solid state gas sensors

Sensors and Actuators, Vol. 18, pp. 373-387, 1989

GARDNER J.W.

A non linear diffusion-reaction. Model of electrical conduction in semiconductor gas sensors

Sensors and Actuators B, Vol. 1, pp 166-170, 1990

GIBER J., PERCZEL I.V., GEBLINGER J., LAMPE U., FLEISCHER M.

Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconducting metal oxides: water effect on the coadsorption process

Sensors and Actuators B, Vol. 18-19, pp 113-118, 1994

GOPEL W., SCHIERBAUM K., WIEMHOFER H.D., MAIER J.

Defect chemistry of tin (IV) oxide in bulk and boundary layers

Solid State Ionics, Vol. 32-33, pp. 440-443, 1989

HEILAND G., KOHL D.

Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors

Chemical Sensor Technology, Vol. 1, ed. by T. Seiyama, Kodansha, Tokyo, pp. 15-38, 1988

HINMAN D.C., HALSEY G.D.

Adsorption of argon on sintered tin dioxide analyzed by several methods

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 81, n° 8, pp. 739-745, 1977

HOUSTON J.E., KOHNKE E.E.

Photoelectronic analysis of imperfections in grown stannic oxide single crystals

Journal of Applied Physics, Vol. 36, n° 12, pp. 3931-3938, 1965

IONESCU R., VASILESCU V., VANCU A.

Conduction concentration relationship in chemoresistive thick-film SnO₂ gas sensors

Sensors and Actuators B, Vol. 8, pp. 151-154, 1992

IWAMOTO M., YODA Y., EGASHIRA M., SEIYAMA T.

Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. I. Chemisorption of oxygen on nickel oxides

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 80, n° 11, pp. 1989-1994, 1976

KIMURA T., INADA S., YAMAGUCHI T.

Microstructure development in SnO₂ with and without additives

Journal of Materials Science, Vol. 24, pp. 220-226, 1989

KITAKA S., MORISHIGE K., FUJIMOTO T., MORIMOTO T.

Adsorption anomaly of water on the surface of tin (IV) oxide: effects of crystal growth of the solid

Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 72, n° 2, pp. 191, 1979

KOHL D.

Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂ based devices

Sensors and Actuators, Vol. 18, pp. 71-113, 1989

LALAUZE R., COUPUT J.P., PIJOLAT C.

Cinétique d'adsorption de l'oxygène sur le dioxyde d'étain par des mesures du travail de sortie des électrons et par thermogravimétrie. 2ème partie : propriétés électroniques de la surface de SnO_2 . Cinétique de fixation de l'oxygène

Journal de Chimie Physique, Vol. 79, n° 9, pp. 649-653, 1982

LALAUZE R., PIJOLAT C.

A new approach to selective detection of gas by a SnO_2 solid state sensor

Sensors and Actuators, Vol. 5, pp. 55-63, 1984

LANTTO V., ROMPPAIMEN P.

Electrical studies in the reactions of CO with different oxygen species on SnO_2 surfaces

Surface Science, Vol. 192, pp. 243-264, 1987

LANTTO V., ROMPPAINEN P., LEPPAVUORI S.

A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide

Sensors and Actuators, 14, pp 149-163, 1988

MAC-ALEER J.F., MOSELEY P.T., NORRIS J.O.W., WILLIAMS D.E.

Tin dioxide gas sensors. Part I: aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, Vol. 83, pp. 1323-1346, 1987

MAIER J., GOPEL W.

Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide

Journal of Solid State Chemistry, Vol. 72, pp. 293-302, 1988

MARLEY J.A., DOCKERTY R.C.

Electrical properties of stannic oxide single crystals

Physical Review, Vol. 140, n° 1A, pp. A304-A310, 1965

MATSUURA Y., TAKAHATA K., MATSUURA S.

Mechanism of the long-term resistance change of SnO_2 gas sensor

Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, Ohio (U.S.A.), pp 44-47, September 24-26 1990

METHIVIER A.

Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zirconie pures et dopées

Thèse d'état, Saint-Etienne, 1992

MIZUSAKI J., KOINUMA H., SHIMOYAMA J.I., KAWASAKI M., FUEKI K.

High temperature gravimetric study on non stoichiometry and oxygen adsorption on SnO_2

Journal of Solid State Chemistry, Vol. 88, pp. 443-450, 1990

MORISHIGE K., KITAKA S., MORIYASU T.

Thermal desorption study of surface hydroxyls on ZnO

J.C.S. Faraday Trans 1, Vol. 76, pp. 738-745, 1980

MORISHIGE K., KITAKA S., MORIMOTO T.

The thermal desorption of surface hydroxyls on tin IV oxide

Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol. 53, n° 8, pp. 2128-2132, 1980

MORRISON S.R.

Semi conducting gas sensors

Sensors and Actuators, Vol. 2, pp. 329-341, 1982

MURAKAMI N., TANAKA K., SASAKI K., IHOKURA K.

The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO_2 combustion monitor sensors

Analyt. Chem. Symp. Ser., Vol. 17, pp. 165-170, 1983

NANIS L., ADVANI G.

Effect of sorbed oxygen on tin oxide conductance

Int. J. Electronics, Vol. 52, n° 4, pp. 345-349, 1982

NOVEL S., PIJOLAT C., LALAUZE R., LOESCH M., COMBES L.

Influence of grain size and working temperature on the performance of a sensor produced from polycrystalline tin dioxide

Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, pp 2467-2476, Ed. by P. Vincenzini, 1991

PIJOLAT C.

Etude des propriétés physico-chimiques et électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz
Thèse d'état, Saint-Etienne, 1986

RETI F., FLEISCHER M., MEIXNER H., GIBER J.

Influence of water on the coadsorption of oxidizing and reducing gases on the β -Ga₂O₃ surface
Sensors and Actuators B, Vol. 18-19, pp. 138-142, 1994

ROMPPAINEN P., LANTTO V.

The effect of microstructure on the height of potential energy barriers in porous tin dioxide gas sensors
J. Appl. Phys., Vol. 64 (10), pp. 5159-5165, 1988

SAMSON S., FONSTADT C.G.

Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals
J. Appl. Phys., Vol. 44, n° 10, pp. 4618-4621, 1973

SANJINES R., LEVY F., DEMARNE V., GRISEL A.

Some aspects of the interaction of oxygen with polycrystalline SnOx thin films
Sensors and Actuators, B1, pp 176-182

SASSOULAS P.O.

Etude des défauts ponctuels dans les couches d'oxyde d'étain
D.E.A., Université de Nice, 1994

SBERVEGLIERI G., FAGLIA G., GROPELLI S., NELLI P., PEREGO C.

Oxygen gas sensing properties of undoped and Li-doped SnO₂ thin films
Sensors and Actuators B, vol. 13-14, pp. 117-120, 1993

SCHIERBAUM K.D., WEIMAR U., GOPEL W., KOWALKOWSKI R.

Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors
Sensors and Actuators B, Vol. 3, pp. 205-214, 1991

SCHIERBAUM K.D., WIEMHOFER H.D., GOPEL W.

Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors : comparative electrical and spectroscopic studies
Solid State Ionics, 28-30, pp. 1631-1636, 1988

SCHMATZ U., DELABOUGLISE G., LABEAU M., GARDEN J.

Electrical and microstructural studies of SnO₂ ceramics obtained by tin sulfate pyrolysis

J. Electrochem. Soc., Vol. 141, n° 11, pp. 3254-3258, 1994

SHIMIZU Y., NAKAMURA Y., EGASHIRA M.

Effects of diffusivity of hydrogen and oxygen through pores of thick film SnO₂-based sensors on their sensing properties

Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 128-131, 1993

SOUSTELLE M.

Modélisation macroscopique des transformations physicochimiques

ed par MASSON Paris, 1990

TAGUSHI N.

Japan patent n° 45-38200, 1962

TAMAKI J., NAGAISHI M., TERAOKA Y., MIURA N., YAMAZOE N., MORIYA K.,
NAKAMURA Y.

Adsorption behavior of CO and interfering gases on SnO₂

Surface Science, Vol. 221, pp. 183-196, 1989

THORNTON E.W., HARRISSON P.G.

Tin oxides surfaces. Part 1: surface hydroxyls groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, Vol. 71, pp. 461-472, 1975

TORVELA H., JOAKOLA T., UUSIMAKI A., LEPPAVUORI S.

Processing characteristics of tin and tungsten oxide relevant to production of gas sensors

J. Electronics Materials, vol.15 n°1, pp 7-11, 1986

VINCENT S.

Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin. Application à la détection du méthane

Thèse d'état, Saint-Etienne, 1992

WILLIAMS D.E.

Conduction and gas response of semiconductor gas sensor

Solid State Gas Sensors, pp 71-116, Ed. by P.T. Moseley and B.C. Tofield, Adam Hilger, Bristol, 1985

YAMAZOE N.

New approaches for improving semiconductor gas sensors

Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, Ohio (U.S.A.), September 24-26, 1990

YAMAZOE N., FUCHIGAMI J., KISHIKAWA M., SEIYAMA T.

Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2

Surface Science 86, pp. 335-344, 1979

YAMAZOE N., MIURA N.

Some basic aspects of semiconductor gas sensor

Chemical Sensor Technology, Vol. 4, Kodansha LTD 1992, Elsevier, pp. 19-42, 1992

ANNEXE I

Calcul de la pression de dissociation de SnO_2

Le dioxyde d'étain, en l'absence d'oxygène peut se réduire sous forme d'oxyde d'étain SnO ou d'étain métallique Sn en libérant de l'oxygène gazeux. Les réactions qui peuvent se produire sont :



A ces deux réactions, nous devons ajouter la réaction de dismutation du dioxyde d'étain :



Les données thermodynamiques de ces composés sont :

$$\begin{aligned} * \text{SnO}_2 : \quad \Delta H_{f_{25^\circ\text{C}}}^0 &= -138,8 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ S^0 &= 12,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ C_{p_{600^\circ\text{C}}} &= 12,57 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \text{SnO} : \quad \Delta H_{f_{25^\circ\text{C}}}^0 &= -68,3 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ S^0 &= 13,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ C_{p_{600^\circ\text{C}}} &= 10,51 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \text{Sn} : \quad \Delta H_{f_{25^\circ\text{C}}}^0 &= 0 \\ S^0 &= 12,3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ C_{p_{600^\circ\text{C}}} &= 6,45 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Toutes les données sont extraites du Handbook of Physic and Chemistry.

$$\begin{aligned} * \text{O}_2 : \quad \Delta H_{f_{25^\circ\text{C}}}^0 &= 0 \\ S^0 &= 49,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ C_{P_{600^\circ\text{C}}} &= 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

L'enthalpie libre standard d'une réaction : $\nu_1 A_1 + \dots + \nu_i A_i = \nu_j A_j + \dots + \nu_n A_n$ est :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

avec :

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \Delta H_i^0 + \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i C_{P_i} \Delta T$$

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i S_i^0 + \sum \nu_i C_{P_i} \ln \frac{T}{T_0}$$

où : $\nu_i > 0$ pour les produits de la réaction

$\nu_i < 0$ pour les réactants.

L'enthalpie libre de la réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + \sum \nu_i RT \ln P_i$$

où P_i est la pression partielle des gaz A_i , et en prenant l'activité d'un composé solide égale à 1.

I. Etude de la réaction $\text{SnO}_2 = \text{SnO} + 1/2 \text{O}_2$

On a :

$$\sum \Delta H^0 = -68,3 + \frac{1}{2} 0 - (-138,8) = 70,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\sum C_p = 10,51 + \frac{1}{2} 7,6 - 12,7 = 1,73 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\sum S^0 = -13,5 + \frac{1}{2} 49 - 12,5 = 25,5 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

D'où l'enthalpie et l'entropie de la réaction à 1100°C :

$$\Delta H_r^0 = 70,5 \cdot 10^3 + 1,73 (1373 - 298) = 72,3 \cdot 10^3 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^0 = 25,5 + 1,73 \ln \frac{1373}{298} = 28,1$$

D'où la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 1100°C :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= 72,3 \cdot 10^3 - 1373 \cdot 28,1 = 33,7 \cdot 10^3 \text{ cal.mol}^{-1} \\ &= 140,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour calculer la pression de dissociation du dioxyde d'étain à cette température, nous nous plaçons à $\Delta G = 0$. Dans ce cas, on obtient :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln P_i^{v_i}$$

soit :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

d'où :

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= \exp \left(\frac{-2 \Delta G_r^0}{RT} \right) = \exp \left(\frac{-2 \cdot 140,9 \cdot 10^3}{8,32 \cdot 1373} \right) \\ &= 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ atm} \end{aligned}$$

Or, la pression limite dans l'enceinte de thermodésorption est de 5.10^{-10} atm. Ainsi, le dioxyde d'étain, à cette température et à cette pression résiduelle d'oxygène d'environ 1.10^{-10} atm, ne se décompose pas. Toutefois, pour nous assurer de la non-décomposition du matériau, la température maximum de thermodésorption est fixée à 1000°C au lieu de 1100°C . Dans ce cas, la pression de dissociation est de $2,9.10^{-13}$ atm.

II. Etude de la réaction $\text{SnO}_2 = \text{Sn} + \text{O}_2$

On a :

$$\Sigma\Delta H^0 = 0 + 0 - (-138,8) = 138,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Sigma C_p = 6,45 + 7,6 - 12,57 = 1,48 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Sigma S^0 = 12,3 + 49 - 12,5 = 48,8$$

D'où l'enthalpie et l'entropie de la réaction à 1100°C :

$$\Delta H_r^0 = 138,8.10^3 + 1,48 (1373 - 298) = 140,4.10^3 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^0 = 48,8 + 1,48 \ln \frac{1373}{298} = 51,1 \text{ cal.mol}^{-1}$$

D'où la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 1100°C :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= 140,4.10^3 - 1373 \cdot 51,1 = 70,2.10^3 \text{ cal.mol}^{-1} \\ &= 293,6.10^3 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Or, on a, à l'équilibre thermodynamique :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln P_{\text{O}_2}$$

D'où $P_{O_2} = 6,9.10^{-12}$ atm, pression de dissociation à 1100°C. Ainsi, dans les mêmes conditions que pour le paragraphe I., il n'y aura pas de dissociation du SnO_2 en Sn à 1100°C. La température maximum étant fixée à 1000°C, nous sommes sûrs d'être dans un domaine de pression suffisamment éloigné de cette valeur limite, qui est de $1,2.10^{-13}$ atm à cette température.

ANNEXE II

Réaction de dismutation du dioxyde d'étain : $2 \text{ SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$

Le dioxyde d'étain peut, dans certaines conditions, se dismuter en SnO, lorsqu'il y a présence d'étain. Bien que peu probable dans notre cas, nous allons étudier cette réaction, afin de déterminer à partir de quelle température elle peut avoir lieu.

Dans une première étape, nous vérifierons que, pour une température de 1100°C, cette réaction n'a pas lieu spontanément. Puis nous estimerons la température où cette réaction a lieu.

On a :

$$\Sigma \Delta H^0 = -138,8 + 0 - 2 \cdot (-68,3) = -2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Sigma C_p = 12,57 + 6,45 - 2 \cdot 10,51 = -2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Sigma S^0 = 12,5 + 12,3 - 2 \cdot 13,5 = -2,2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

D'où l'enthalpie et l'entropie de la réaction à 1100°C :

$$\Delta H_r^0 = -2,2 \cdot 10^3 + (-2) \cdot (1373 - 298) = -4,3 \cdot 10^3 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^0 = -2,2 + (-2) \ln \frac{1373}{298} = -5,2 \text{ cal.mol}^{-1}$$

D'où la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= -4,3 \cdot 10^3 - 1373 \cdot (-5,2) = 2,8 \cdot 10^3 \text{ cal.mol}^{-1} \\ &= 11,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

A cette température, la réaction n'a pas lieu spontanément. Déterminons la température à laquelle cette réaction a lieu, c'est-à-dire lorsque $\Delta G_r^0 = 0$.

On a :

$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= -2,2 \cdot 10^3 + (-2) (T - 298) - T \left(-2,2 + (-2) \ln \frac{T}{298} \right) \\&= -2,2 \cdot 10^3 + (-2) (T - 298) + 2,2 T + 2 T \ln \frac{T}{298} \\&= -2,2 \cdot 10^3 + 2 \cdot 298 + T (-2 + 2,2) + 2 T \ln \frac{T}{298} \\&= -1,6 \cdot 10^3 + 0,2 T + 2 T \ln \frac{T}{298}\end{aligned}$$

soit à résoudre :

$$1,6 \cdot 10^3 = 0,2 T + 2 T \ln \frac{T}{298}$$

Cette équation peut être résolue par une méthode dichotomique. Nous obtenons :

$$T = 1039 \text{ K}$$

$$T = 766^\circ\text{C}$$

ANNEXE III

Etude thermodynamique des réactions d'oxydation du monoxyde de carbone, du méthane et de l'éthanol

Les données thermodynamiques de ces composés sont :

* CO : $\Delta H_f^0 = -26,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $S^0 = 47,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p = 6,9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

* CH₄ : $\Delta H_f^0 = -17,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $S^0 = 44,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p = 8,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

* EtOH : $\Delta H_f^0 = -66,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $S^0 = 38,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p = 26,64 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

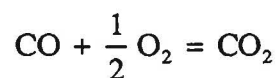
* CO₂ : $\Delta H_f^0 = -94,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $S^0 = 51,06 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p = 8,9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

* H₂O : $\Delta H_f^0 = -58,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $S^0 = 45,1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p = 8,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Toutes les données sont extraites du Handbook of Physic and Chemistry.

I. Réaction avec le monoxyde de carbone

Le CO en présence d'oxygène peut s'oxyder en CO₂ selon la réaction :



Pour cette réaction, on a :

$$\Sigma \Delta H^0 = -67,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Sigma C_p = -1,6 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Sigma S^0 = -20,6 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'enthalpie libre et l'entropie libre sont respectivement égales à $-68,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-22,2 \text{ cal.mol}^{-1}$, à 500°C . L'enthalpie libre standard est de $-51,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, à cette température. La constante d'équilibre K de cette réaction est donc :

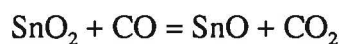
$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 2,8 \cdot 10^{14}$$

Si on se place à $\Delta G = 0$, nous obtenons :

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = -68,4 \cdot 10^3 - 1,6 (T - 298) - 22,2 - 1,6 \ln \frac{T}{298}$$

Ainsi, pour différentes températures T, nous avons par exemple les variations de P_{CO} en fonction de P_{O_2} , à P_{CO_2} fixée, pour avoir $\Delta G = 0$.

Avec le dioxyde d'étain, le CO se comporte comme un gaz réducteur :



Pour cette réaction, on a, à 500°C :

$$\Delta H_R^0 = -65,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$S_R^0 = -17,5 \text{ cal.mol}^{-1}$$

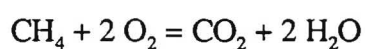
soit :

$$\Delta G_R^0 = -51,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Cette réaction a donc lieu spontanément. Mais, les réactions étant étudiées en présence d'oxygène, le SnO est immédiatement réoxydé en SnO₂.

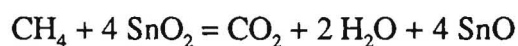
II. Réaction avec le méthane

Le méthane, en présence d'oxygène, peut s'oxyder selon la réaction :



A 500°C, l'enthalpie libre standard de cette réaction est de -193,5 kcal.mol⁻¹.

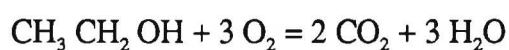
En présence de dioxyde d'étain, le méthane se comporte comme un gaz réducteur :



L'enthalpie libre standard de cette réaction à 500°C est de 8 kcal.mol⁻¹.

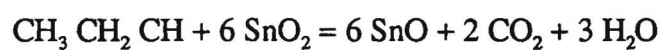
III. Réaction avec l'éthanol

La réaction d'oxydation de l'éthanol peut s'écrire :



A 500°C, l'enthalpie libre standard de cette réaction est de $-336,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

En présence de dioxyde d'étain, ce gaz se comporte comme un gaz réducteur :



L'enthalpie libre standard de cette réaction est de $-451,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

ANNEXE IV

Variance et degré de liberté des réactions avec le méthane étudiés dans l'enceinte de la thermobalance

La variance d'un système est donnée par la relation :

$$v = c + P - \varphi$$

c : nombre de constituants indépendants : $c = n - r$

n : nombre de constituants

r : nombre de relations

P : nombre de variables intensives physiques externes (température, pression, ...)

φ : nombre de phases.

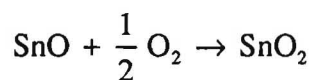
Dans le système considéré, nous avons :

$$P = 2$$

$$\varphi = 2$$

$$n = 6 \quad ; \quad c = 4$$

pour la réaction : $\text{CH}_4 + 4 \text{SnO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Sn}$



$$v = 4$$

Or, les expériences sont conduites dans les conditions suivantes :

P_{CH_4} est fixée

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ est fixée

P_{O_2} est fixée

T est fixée

Le degré de liberté de ce système est 0, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'évolution possible du système.

ANNEXE V

Variations de la conductance électrique en fonction de la température de mesure (en descente de température), pour des échantillons obtenus à partir de poudre PROLABO

Ces mesures sont faites sur des échantillons obtenus à partir de poudre PROLABO. Les gaz étudiés sont l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane. Les procédures opératoires sont identiques à celles décrites dans le Chapitre II. Les échantillons, mis en forme par pressage monoaxial ou isostatique, sont recuits à diverses températures comprises entre 600°C et 1200°C.

I. Echantillons obtenus par pressage monoaxial

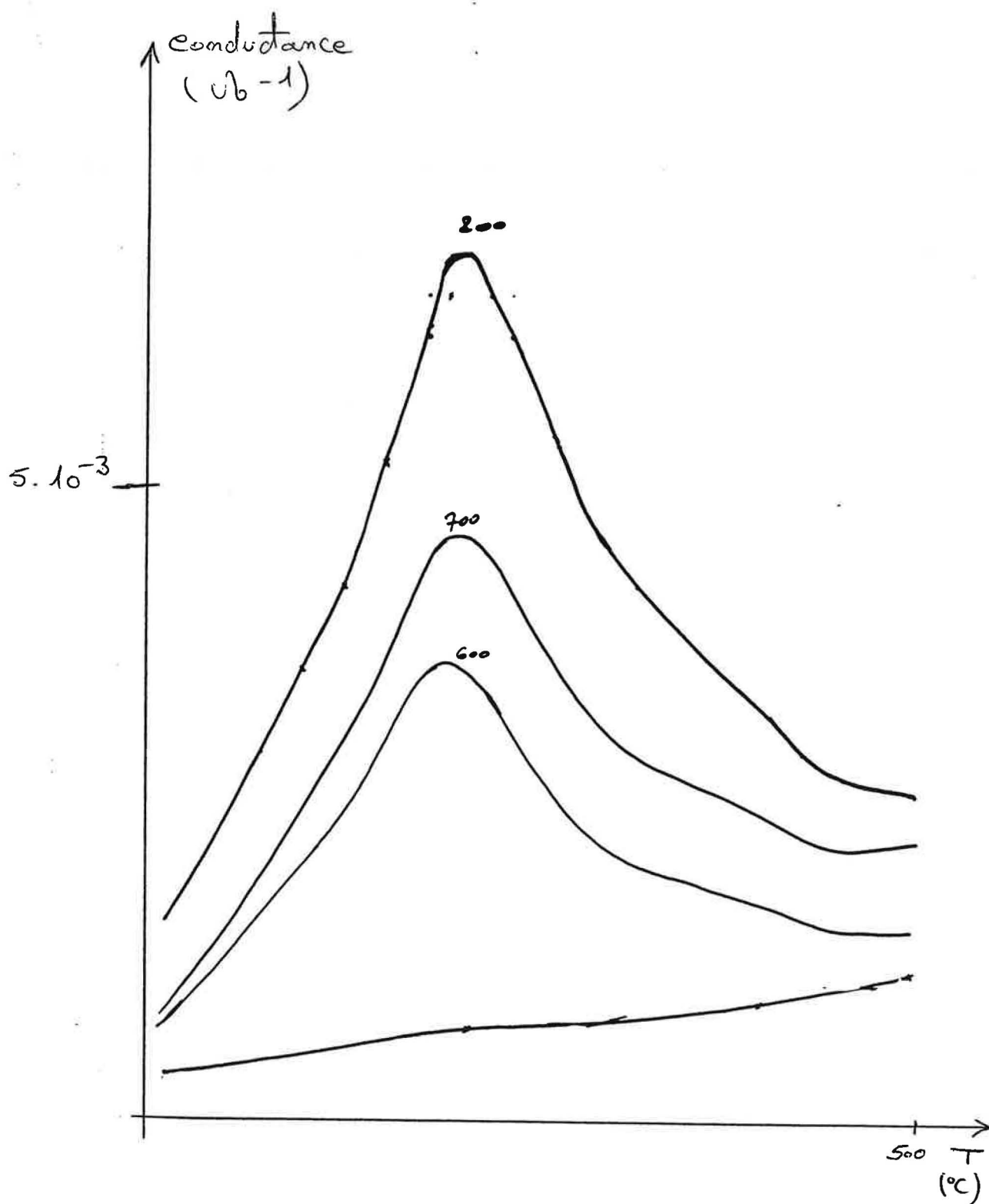


Figure A.V.1a. : alcool humide.

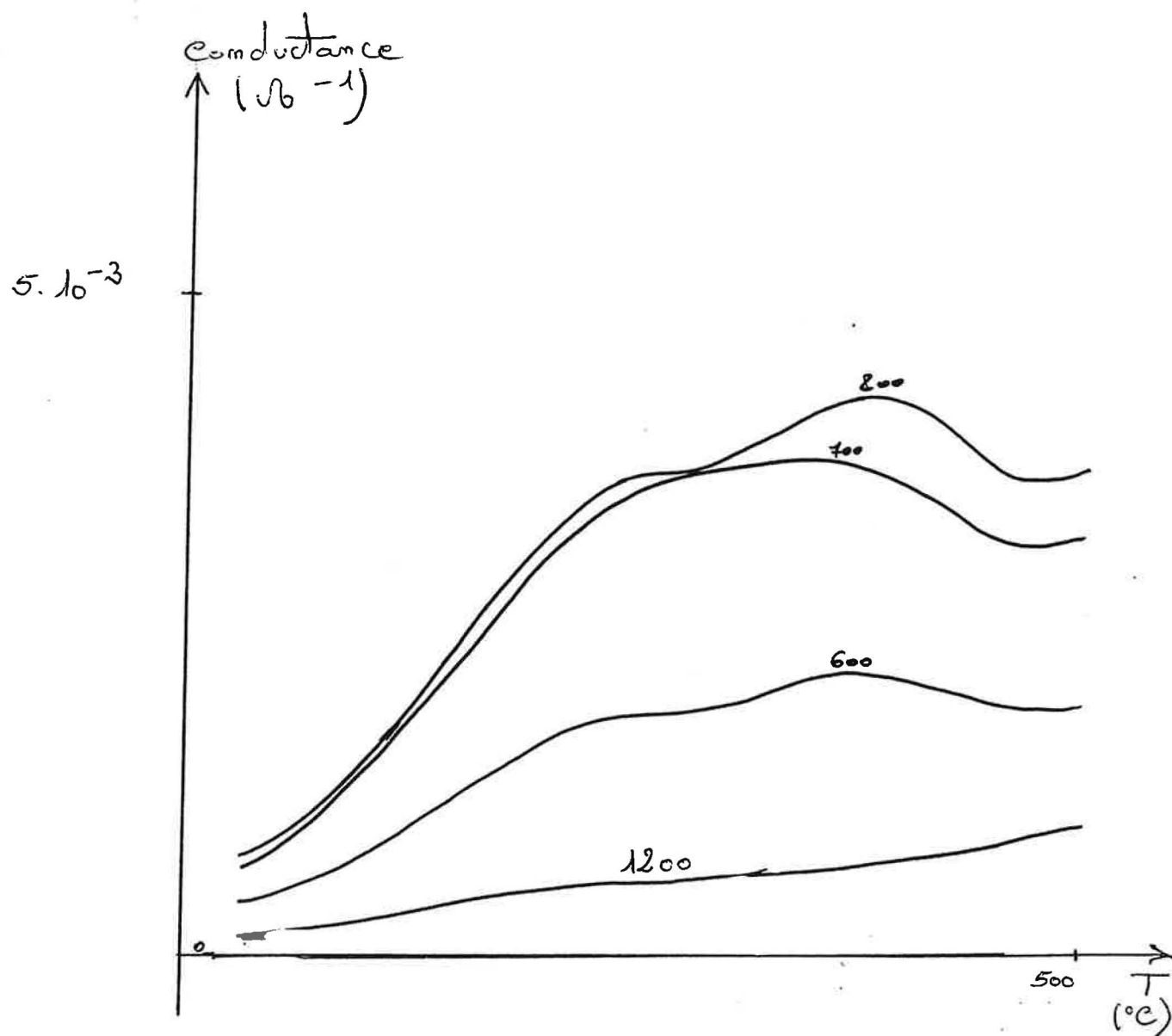


Figure A.V.1b. : CO humide.

Figures A.V.1a et b. : variations de la conductance en fonction de la température de mesure (descente) pour plusieurs températures de recuit. Les échantillons sont obtenus par pressage monoaxial.

II. Echantillons obtenus par pressage isostatique

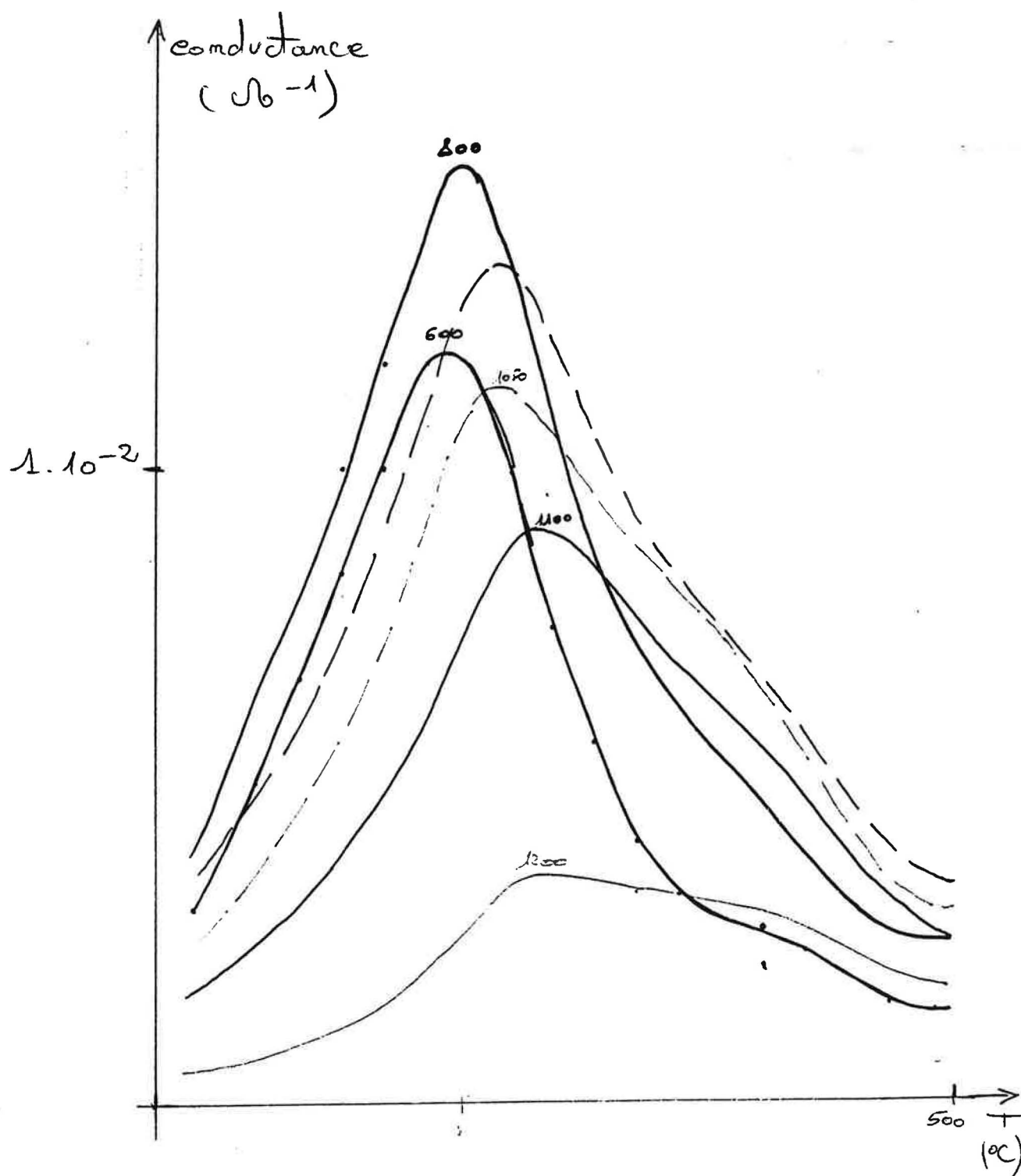


Figure A.V.2a. : alcool humide.

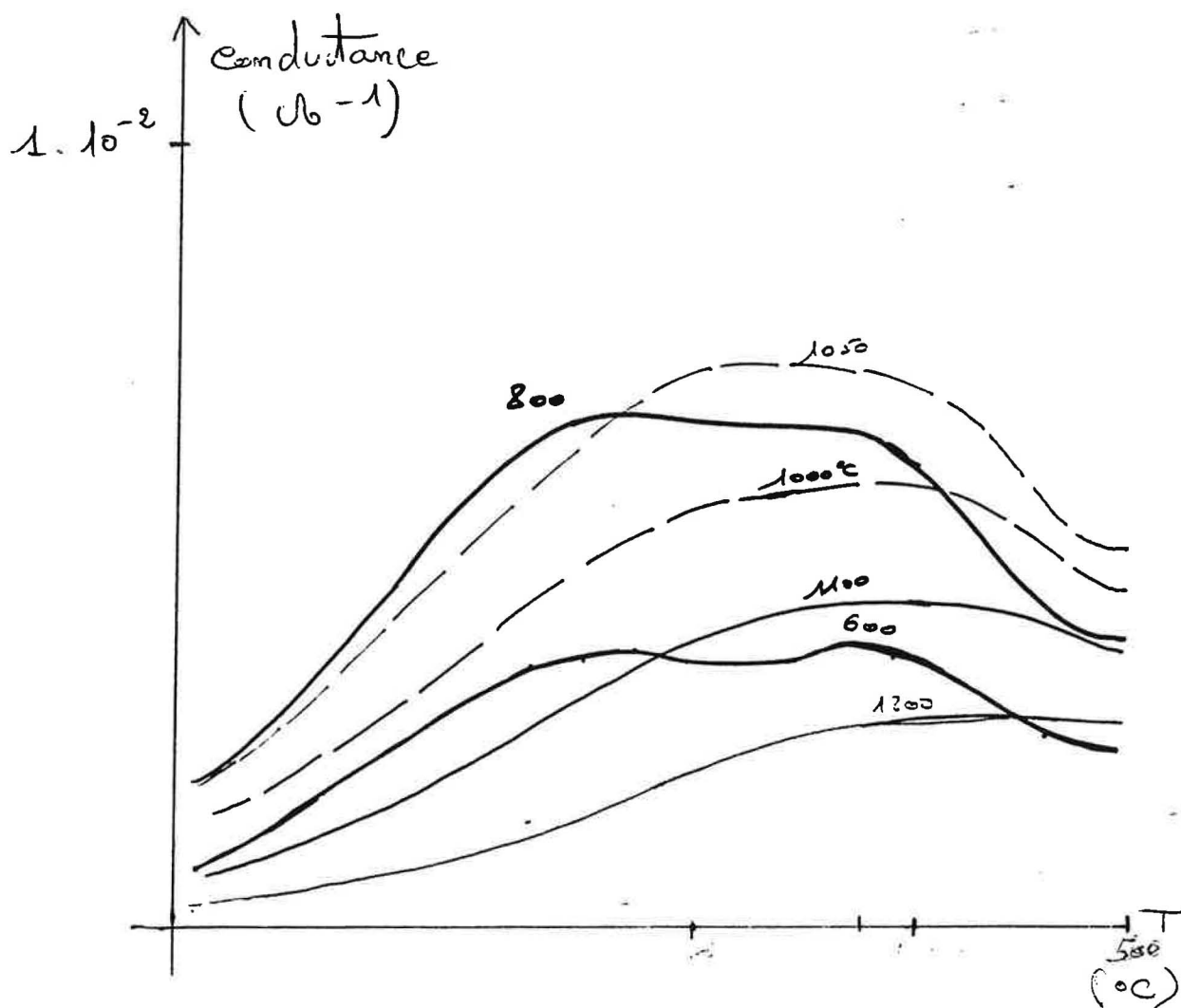


Figure A.V.2b. : CO humide.

Figures A.V.2a et b. : variations de la conductance en fonction de la température de mesure (descente) pour plusieurs températures de recuit. Les échantillons sont obtenus par pressage isostatique.

ANNEXE VI

Thermogrammes des espèces $M = 64$ et $M = 44$ adsorbées à la surface du dioxyde d'étain

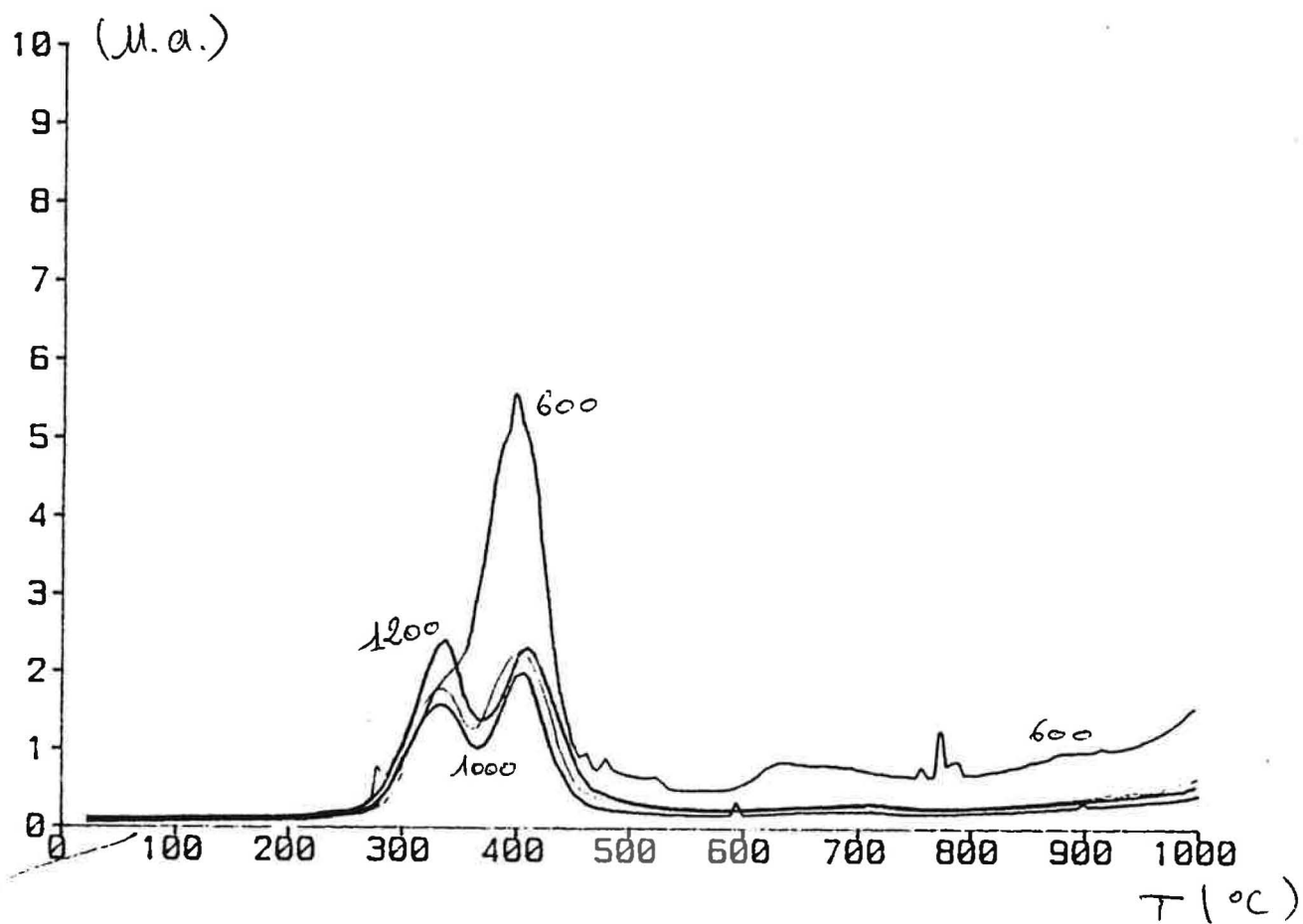


Figure A.VI.1. : $M = 44$, pour différentes températures de recuit.

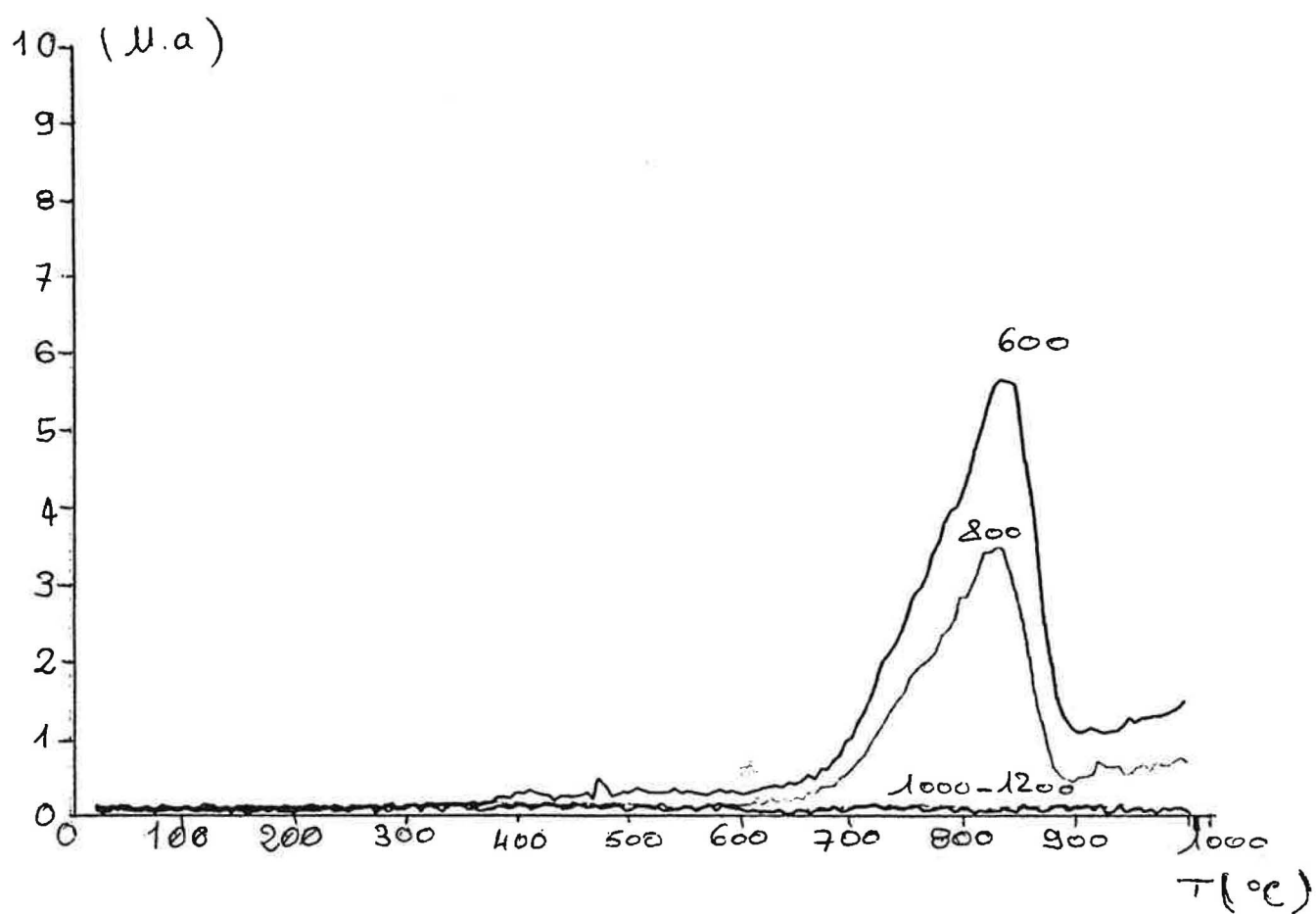


Figure A.VI.2. : $M = 64$, pour différentes températures de recuit.

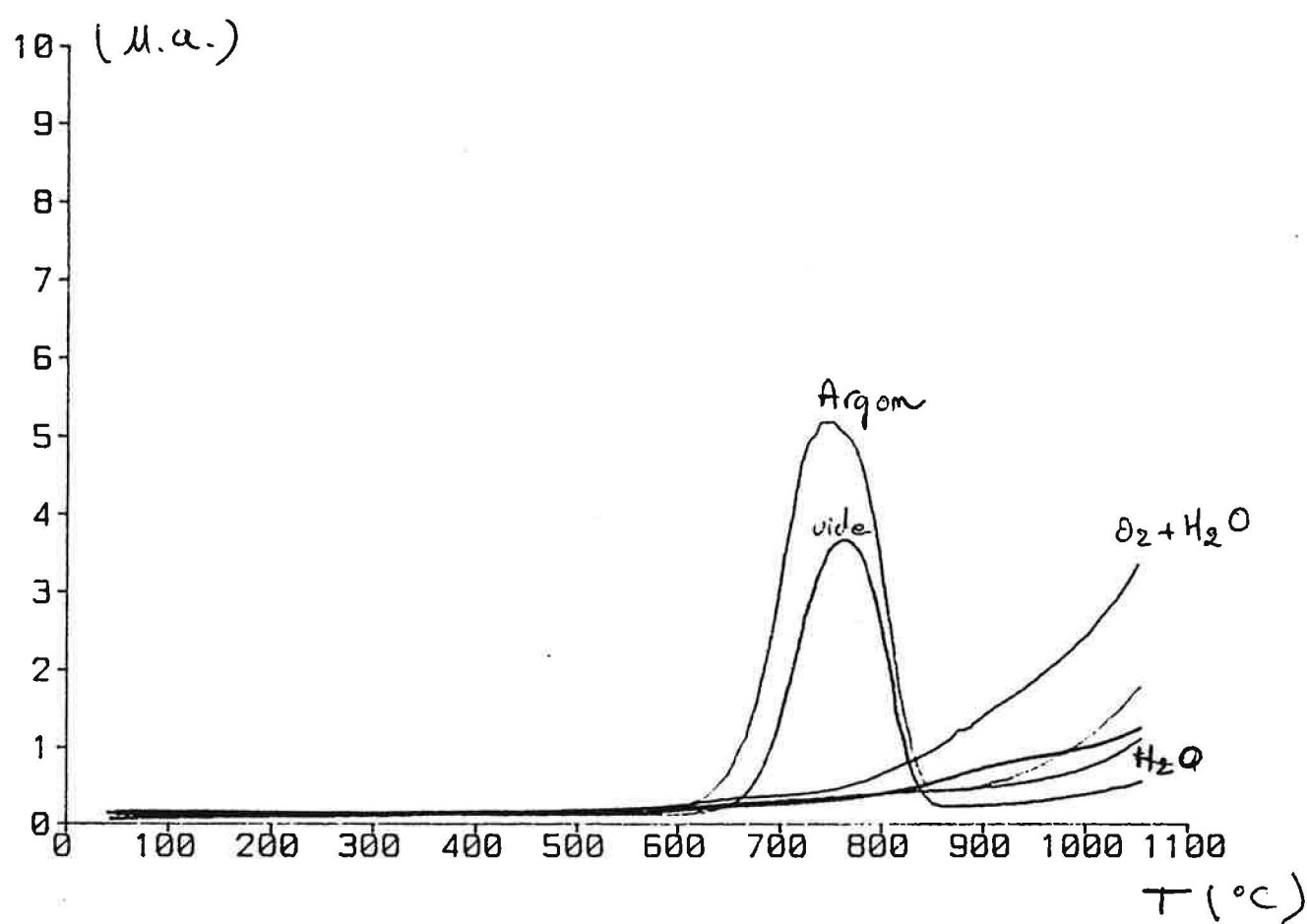


Figure A.VI.3. : $M = 44$, pour plusieurs atmosphères gazeuses.

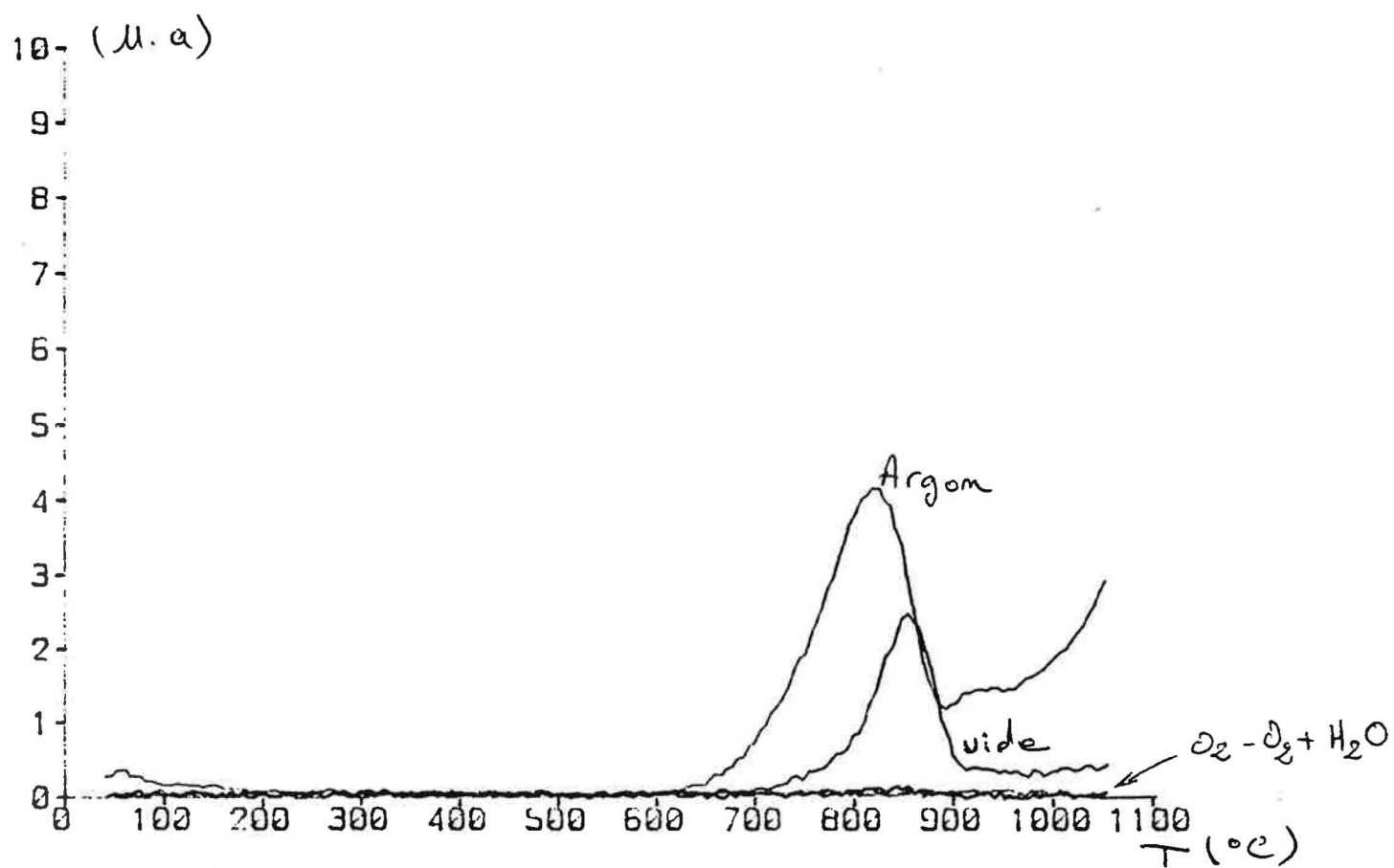


Figure A.VI.4. : $M = 64$, pour plusieurs atmosphères gazeuses.

Nom : Marie-Sophie DUTRAIVE

Titre : Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature des défauts et influence du mode d'élaboration.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Dioxyde d'étain
DéTECTEURS de gaz
Conductivité électrique
Défauts intrinsèques
Défauts de surface
Réactivité du dioxyde d'étain
Thermodésorption
Modélisation

Résumé :

Ce travail de thèse sur le dioxyde d'étain a permis de mettre en évidence les liens qui peuvent exister entre les défauts du matériau (défauts intrinsèques ou de surface) et la conductivité électrique.

Pour cela, nous avons tout d'abord étudié l'évolution de la texture et de la morphologie en fonction de la température de calcination. Puis, pour différentes températures de frittage des échantillons de SnO_2 , nous avons étudié les variations de conductivité électrique en fonction de la température de mesure, sous différentes atmosphères gazeuses.

Cette étude est poursuivie par des mesures de conductivité, dans des conditions isothermes, et sous pressions de gaz rigoureusement contrôlées (O_2 , H_2O , ...) à l'aide d'un système de mesure développé spécialement.

Ceci nous permet, après l'étude expérimentale des espèces adsorbées en surface et des propriétés catalytiques du SnO_2 envers l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane, d'aborder les défauts de ce matériau et la modélisation des phénomènes observés.

Nous avons proposé deux types de modélisation pour interpréter les variations de conductivité observées (lois de pression). Le premier modèle tient compte des défauts intrinsèques du SnO_2 . Le second modèle, développé par un aspect cinétique, intègre les défauts de surface (espèces adsorbées). Ces modèles sont ensuite moyennés par la prise en compte de la texture du dioxyde d'étain.